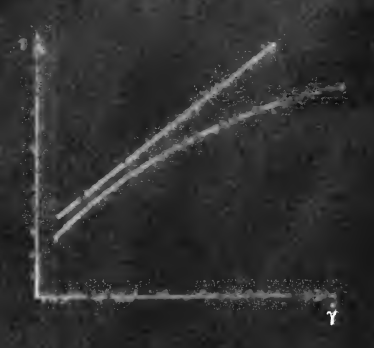
Г. [illegible]

ОСНОВЫ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕОЛОГИИ И РЕОМЕТРИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «[illegible]»

HAAKE
Rheometers

A PRACTICAL APPROACH TO RHEOLOGY AND RHEOMETRY

by
Gebhard Schramm

Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe,
Federal Republic of Germany

Г. Шрамм

ОСНОВЫ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕОЛОГИИ И РЕОМЕТРИИ

Перевод с английского
кандидата хим. наук *И. А. Лавыгина*

Под редакцией
чл.-корр. РАН профессора *В. Г Куличихина*

МОСКВА «КолосС» 2003

УДК 678:532.135
ББК 35 71:22.251
Ш 85

Шрамм Г.
Ш 85 Основы практической реологии и реометрии/Пер. с англ. И. А. Лавыгина; Под ред. В. Г. Куличихина — М.: КолосС, 2003. — 312 с.
ISBN 5—9532—0234—2.

В книге в простой и доступной форме изложены основные понятия реологии. Рассмотрены различные типы реологического поведения жидкостей и вязкоупругих тел при условии стационарного течения и в динамическом режиме. Дано представление о методах измерения реологических характеристик различных объектов. Представлены современные вискозиметры и реометры, предназначенные как для абсолютных (ротационные, капиллярные и др.), так и для относительных (смесители с датчиками крутящего момента) измерений вязкости. Рассмотрены способы математической обработки результатов и проанализированы причины возможных погрешностей измерений.

Для сотрудников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, студентов, аспирантов и инженерно-технических работников, специализирующихся в области переработки и применения полимерных, лакокрасочных и других материалов, косметических средств, медицинских препаратов.

УДК 678:532.135
ББК 35.71:22.251

«HAAKE» —торговая марка «Thermo Electron Corporation»; www.thermohaake.com; info@thermohaake.com

Представитель в России и СНГ: ООО «Реолаб»; 111123, Москва, ш. Энтузиастов, д. 38, тел. (095)913-39-48, http://www.reolab.ru

ISBN 5—9532—0234—2

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Глубокоуважаемый читатель!

Вашему вниманию предлагается книга доктора-инженера Г. Шрамма "Основы практической реологии и реометрии".

За последние годы в российской научной литературе не появилось ничего равноценного данной книге, поэтому ее польза для молодых ученых и инженеров, постоянно или периодически занимающихся реологическими измерениями, представляется несомненной.

Трудно определить сразу статус этой книги. Это и монография, поскольку она посвящена одному вопросу – реометрии; это и справочное пособие, так как приборы (по крайней мере, фирмы ХААКЕ) описаны детально; это и основы феноменологической модельной реологии; это и практическое руководство по выбору реологической техники для конкретной системы; это и анализ возможных артефактов и предостережение операторов от возможных ошибок и недочетов при проведении реологических измерений.

Что в книге изложено нестрого, так это представления автора о механизмах течения различных систем, в основном полимерных, которые кажутся нам элементарными и слишком уж приближенными. Но похоже, что доктор Г. Шрамм и не ставил перед собой задачи более глубокого анализа динамики макромолекул, тем более что это вовлекло бы читателя в дебри математики и книга потеряла бы свое главное достоинство, а именно – простоту изложения, подкрепленную необходимой научностью. Позитивных моментов в книге гораздо больше, и, несмотря на разношерстность практических примеров (от полимеров и крови до кетчупов, йогуртов и косметических средств), она сохраняет цельность взгляда на реометрию как на инструмент (пусть и косвенный) глубокого проникновения в структуру материала, одновременно определяющий и условия переработки, и качество готового изделия. С этих позиций автор рассмотрел и пищевые продукты, и краски, и машинные масла, и окрашивание по трафарету тканей, и технологию нанесения латексных подслоев на паласы и ковры, и многое другое.

Структура книги выглядит достаточно логичной. Основные аспекты реометрии сменяются анализом роли граничных условий

и требованиями к измеряемым системам. Затем следует описание капиллярных и ротационных вискозиметров, а также реометра с падающим шаром (дань этому методу, вероятно, отдается в связи с тем, что фирма производила такие приборы). Элементарный анализ переходных процессов при сдвиговом течении (заметим, что автор не рассматривает другие виды течения), особенно в режимах ползучести–восстановления, подкрепляется весьма доходчивым описанием реологических моделей, а переход к установившемуся течению в измерительных системах различной геометрии сопровождается введением понятий вязкоупругости, порождающей целый ряд специфических явлений – таких, как разбухание экструдата, наматывание вязкоупругой жидкости на роторы, "выползание" из зазоров ротационных вискозиметров и т. п. Реологические догмы соседствуют с практическими советами, как корректно проводить и интерпретировать реологические эксперименты.

Важно, что в книге большое внимание уделяется так называемым "сложным реологическим жидкостям", проявляющим эффекты тиксотропии, дилатансии, обладающим пределом текучести и всем остальным комплексом неоднозначного реологического поведения, а иногда еще и изменяющим реологические характеристики в ходе измерений. Кроме простого описания реологического поведения таких систем автор совершенно справедливо заостряет внимание читателей на достоинствах и недостатках реометров с контролируемой скоростью и контролируемым напряжением и их применимости к конкретным испытываемым материалам. Очень часто поддержание в процессе измерения заданного постоянного напряжения является более предпочтительным, чем постоянной скорости сдвига, особенно для вязкопластичных систем.

В книге внимательно рассмотрены и математически проанализированы поправки Бэгли и Рабиновича для случая капиллярного течения, так же как и метод Муни – для оценки эффекта скольжения системы относительно стенок измерительной системы. У начинающего реолога может возникнуть впечатление об излишней сложности обработки первичных экспериментальных результатов, которое рассеивается, когда он приступает к практической экспериментальной работе. В этой связи мне хотелось бы предостеречь экспериментаторов от излишней веры в компьютерные программы. Прежде всего оператор должен знать, чтó он измеряет, чтобы обоснованно использовать ту или иную программу обсчета результатов измерений. Для этого нужен практический опыт, который при помощи книги Г.Шрамма накапливается гораздо быстрее. Конечно же, соблазнительно описать кривую течения одним из полиномиальных уравнений, но почти все они содержат так называемую "наименьшую ньютоновскую вязкость", которая для многих систем практически недостижима и неизвестно, существует ли. В этих вопросах следует соблюдать разумную осторожность.

Г. Шраммом затронут принцип температурно-временнóй суперпозиции, но мода на конструирование приведенных инвариантных кривых сменяется растущим интересом к неинвариантным кривым и причинам, их порождающим. Читатели должны иметь в виду, что книга была опубликована в английской версии в 1994 г., а с тех пор многое изменилось. Я не говорю о принципиальных подходах к созданию реологической технологии – они практически не изменились, но появилась устойчивая тенденция к совмещению реологического тестирования со структурными измерениями в потоке с использованием методов ЯМР- спектроскопии, рентгенографии. При таком комплексном исследовании реология становится уже структурным методом, а реологические характеристики напрямую могут быть связаны с текстурными и структурными изменениями в условиях деформирования.

Завершается книга не очень необходимым, на наш взгляд, разбором так называемой прикладной реологической техники, в частности смесителей, снабженных датчиком крутящего момента на одном из валов. Тем не менее для оценки ограниченного круга параметров, которые необходимо выбрать для успешной переработки конкретных материалов, такая техника может быть полезной, тем более если результаты можно сравнить с полученными на "нормальных" реометрах. В Приложении перечислены основные приборы фирмы ХААКЕ и их характеристики. Некоторые из современных приборов, выпускаемых фирмой, не вошли в этот перечень (в частности, смеситель Minilab и реометр RS150), но заинтересованные лица могут получить необходимую информацию в московском офисе фирмы ХААКЕ.

Резюмируя, можно сказать, что на российском научном книжном рынке появилась очень полезная книга, удачно дополняющая имеющуюся достаточно старую русскоязычную литературу, которая тем не менее не утратила своей актуальности и сегодня. Это прежде всего монография Г.В. Виноградова и А.Я. Малкина "Реология полимеров", а также ряд других изданий, в которых опять-таки предпочтение отдается исследованию полимерных систем, в то время как книга Г. Шрамма представляет собой описание принципов и подходов к реологическому испытанию самых различных систем. Переводчик и редактор постарались сохранить свойственный автору стиль изложения, внеся лишь небольшие коррективы и конкретные примечания. Книга, несомненно, будет полезна как начинающим реологам, так и ученым с длительным "реологическим стажем".

Проф. В.Г. Куличихин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Около 15 лет тому назад фирмой ХААКЕ (HAAKE) была опубликована брошюра "Введение в практическую вискозиметрию". Эта брошюра, переведенная на семь языков, стала доступна многим читателям во всем мире. В 70-е годы во многих странах были прочитаны лекции по вискозиметрии для того, чтобы помочь научно-техническим работникам разобраться в том, что такое неньютоновский характер течения и каковы технические последствия того факта, что изменение скорости сдвига приводит к изменению свойств многих жидкостей, широко используемых в промышленности. В те годы во многих отраслях промышленности, например таких, как лакокрасочная, воронка Форда все еще считалась вполне достаточным инструментом для того, чтобы мастера на заводах могли оценивать партии лакокрасочных материалов как "хорошие" или "плохие". Широко распространенные вискозиметры с отверстием, известные как вискозиметры Редвуда, Сейболдта и др., стоили около 100 долларов, тогда как цена на ротационные вискозиметры с программируемой скоростью ротора и двухкоординатным самописцем была почти в сто раз выше. Руководителей фирм несколько удивляло, когда лаборатории запрашивали такие большие деньги на новый ротационный вискозиметр, тогда как имеющиеся воронки были дешевыми, небьющимися и вполне пригодными для контроля качества продукции в течение длительного периода времени. Растущий в последние десятилетия интерес к вискозиметрии привел к поразительному увеличению количества проданных во всем мире вискозиметров, которые нашли применение и в научных исследованиях, и в промышленности. Фирма ХААКЕ гордится тем, что своими повсеместными семинарами по вискозиметрии, популярной брошюрой об основах реологии и производством ротационных вискозиметров высокого класса внесла вклад в развитие представлений о вискозиметрии как о небольшом, но важном разделе физики

Руководство фирмы ХААКЕ, конечно, знало о работах знаменитого профессора Вайссенберга, который уже в 40-х годах доказал, что реакцией большинства жидкостей на сдвиговые напряжения являются как вязкое течение, так и упругие деформации. Вайссенберг также разработал реогониометр, с помощью которого впервые появилась возможность измерять сигналы, соответствующие как напряжению сдвига, определяющему вязкость, так и нормальной силе, характеризующей упругость при данной скорости сдвига. Этот первый высококлассный реометр был (по сегодняшним меркам) громоздким и тяжелым и стоил четверть миллиона долларов, из-за чего его смогли приобрести всего лишь несколько научных лабораторий во всем мире. Примерно за 30 лет фактически было изготовлено только несколько сотен этих приборов, что в конце концов и привело к сворачиванию производства этой продукции. Фирма ХААКЕ в 1970 г. не рискнула предложить для продажи эти очень сложные реометры, которые были несомненно лучше воронки Форда, но зато примерно в две тысячи раз дороже.

За последние 25 лет в области реологии и реометрии произошли большие изменения.

Увеличилось количество университетов и технических колледжей, которые ввели курсы по реометрии и ее применению в научных и технологических исследованиях. Тысячи физиков, химиков и инженеров поняли, что в реологии вязкость и упругость тесно связаны одна с другой и нельзя считать, что один показатель более важен, чем другой.

В последние годы отдельные узлы реометров были серьезно усовершенствованы и, например, воздушные подшипники с микронными допусками уже можно рассматривать как обычное явление. Кроме того, разработаны датчики деформации с разрешением более 10^6 импульсов на один оборот. Это привело к созданию современных реометров с такой высокой чувствительностью измерений, о которой два десятилетия назад никто не мог и мечтать.

Тем не менее для продвижения этих приборов на рынок одного этого было бы недостаточно, если бы не компьютеризация, которая в последние десятилетия получила повсеместное распространение благодаря невероятному снижению цен на компьютеры при одновременном росте их возможностей. Мы не могли предложить отделам технологического контроля на производстве проводить динамические испытания до тех пор, пока не было возможности с помощью компьютера проанализировать методом Фурье сдвиг фазы задаваемой осциллирующей деформации и результирующего осциллирующего напряжения. Только с помощью компьютера можно провести измерения ползучести и восстановления образца с последующим регрессионным анализом результатов измерений для того, чтобы разделить упругую и вязкую реакции в зависимости от его сдвиговой предыстории и времени восстановления. Расчет выполняется автоматически за одну или две минуты оператором, математическая подготовка которого не выходит за пределы элементарных вычислений.

Прошло 25 лет с тех пор, как вышло первое издание "Введения в практическую вискозиметрию" и наступило время для издания полностью переработанного варианта с включением глав, которые ранее либо были сознательно опущены, либо мы еще не могли в них сообщить ничего существенного, так как соответствующие методы испытаний в то время еще не были достаточно разработаны. Существует очень много хороших книг и статей таких известных реологов, как Уолтерс, Ферри, Ченг, Лаун, Гляйссле и др., которые мы рекомендуем читателям. Их работы, часто очень большие по объему, иногда трудно читать и понимать начинающему реологу. Надеемся, что эта книга, в которой автор попытался как можно проще объяснить часто очень сложные явления и дать практические советы, поможет читателям приобрести представление об основах реологии и реометрии, о методах и приемах измерений практически важных характеристик, которые необходимо знать при проведении различных технологических процессов.

1. ВВЕДЕНИЕ В РЕОМЕТРИЮ

Реология описывает деформацию тела под действием напряжения. В данном контексте тела могут быть твердыми, жидкими или газообразными.

Идеально твердое тело деформируется упруго. Энергия, необходимая для этой деформации, полностью возвращается при снятии напряжения.

Идеально текучие системы, такие как жидкости или газы, деформируются необратимо – они текут. Энергия, необходимая для их деформации, переходит в теплоту, рассеивается и не может быть возвращена простым снятием напряжения. Реальные тела, с которыми мы обычно встречаемся, никогда не являются ни идеально твердыми, ни идеально жидкими.

Реальные твердые тела под действием силы достаточной величины также могут деформироваться необратимо, они "ползут" или "текут".

Пример: сталь, типичное твердое тело, можно заставить "течь", например, в процессе прессования стального листа при производстве деталей автомобильных кузовов.

Только очень немногие жидкости, имеющие практическое значение, близки по своему поведению к идеальным. Подавляющее большинство жидкостей по их реологическому поведению можно отнести к промежуточной области между жидкостью и твердым телом: они проявляют как вязкие, так и упругие свойства, и поэтому могут быть названы "вязкоупругими". К твердым телам могут быть приложены как растягивающие, так и сдвиговые напряжения, тогда как к жидкости – только сдвиговые.

Такая классификация реологического поведения материалов по их реакции на приложенные напряжения в дальнейшем должна быть расширена введением шкалы времени для любого процесса деформации.

С одной стороны, для всех материалов может быть определен характеристический фактор времени λ, который является бесконечной величиной для идеально упругого твердого тела и почти равен нулю для жидкостей, подобных воде ($\lambda_w = 10^{-12}$ с). С другой стороны, деформационные процессы протекают в течение характеристических величин времени *t*. Высокое значение так называемого

"числа Деборы" (λ/t) определяет твердообразное поведение тела, а низкое – жидкообразное.

Чтобы лучше это понять, рассмотрим два примера.

1. Если воду подавать из сопла с очень большой скоростью, ее капли, ударяясь о твердую стенку, будут сплющиваться. Затем эти капли упруго отскакивают и их сферическая форма мгновенно восстанавливается. При этих экстремально быстрых процессах t, будучи очень малым, определяет очень высокое число Деборы. Это означает, что даже вода с ее низкой величиной λ может реагировать на деформации как упругое тело.

2. Знаменитые стеклянные окна Шартрского кафедрального собора во Франции имеют "подтеки", так как они были сделаны около 600 лет тому назад. В средние века оконные стекла имели вверху и внизу одинаковую толщину, но к нашему времени молекулы стекла под влиянием силы тяжести "стекли" вниз. Поэтому сейчас толщина стекла в верхней части близка к толщине бумаги, в то время как в нижней она увеличилась более чем в два раза. В результате очень длительного периода времени t процесса течения число Деборы стало малым. Таким образом, можно утверждать, что твердое стекло, несмотря на высокое значение λ при комнатной температуре, в условиях, описанных выше, можно отнести к жидкостям... если ждать достаточно долго!

Из концепции числа Деборы вытекает важный вывод: такие вещества, как вода или стекло, не могут быть безоговорочно отнесены к жидкостям или твердым телам. При определенных напряжениях, скоростях сдвига и в зависимости от периода времени воздействия этих факторов они ведут себя либо как жидкие, либо как твердые тела.

Идеально твердые тела деформируются под воздействием сдвиговых напряжений (рис. 1) в соответствии с законом

$$\tau = G\frac{dL}{dy} = G\mathrm{tg}\gamma \approx G\gamma, \qquad (1)$$

где τ – напряжение сдвига = сила/площадь, [Н/м^2 = Па]; G – модуль Юнга, который связан с жесткостью твердого тела, [Н/м^2]; $\gamma = \dfrac{dL}{y}$ – относительная деформация (безразмерная величина); y – высота твердого тела, [м]; ΔL – абсолютная деформация тела в результате воздействия сдвигового напряжения, [м].

Модуль Юнга в этом уравнении является корреляционным коэффициентом, характеризующим жесткость, который связан главным образом, с физико-химической природой данного твердого тела. Он определяет сопротивление твердого тела деформации. Сопротивление жидкости любому необратимому изменению положения элементов ее объема называют вязкостью. Чтобы поддерживать течение жидкости, необходимо постоянно затрачивать энергию.

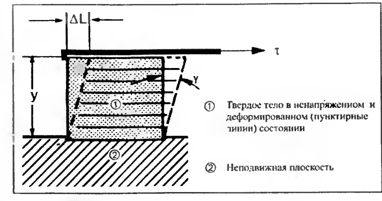


Рис. 1. Деформация твердого тела

В то время как твердые тела и жидкости деформируются под действием напряжения различным образом, между жидкостью и газом в принципе не наблюдается различий в их реологическом поведении; газы являются совершенными флюидами с гораздо более низкой вязкостью. Например, вязкость водорода в газообразном состоянии при 20 °С составляет одну тысячную вязкости воды.

Различие между жидкостью и газом проявляется лишь в том, что при повышении температуры вязкость жидкости падает, а вязкость газа – растет.

Приборы, которые измеряют вязкоупругие характеристики твердых тел, твердообразных систем и жидкостей, называют "реометрами". Приборы, применение которых ограничено исследованиями вязкого течения жидкостей, обычно называют "вискозиметрами".

Данная книга посвящена описанию реометров (вискозиметров) и их применению для исследования твердообразных тел и жидкостей. Измерение вязкости газов здесь не рассматривается.

Сдвиг, вызывающий течение жидкости, можно описать четырьмя модельными случаями (рис. 2)

Течение между двумя плоскопараллельными пластинами (рис 2, *а*) осуществляется в том случае, когда одна пластина движется, а другая неподвижна. Это вызывает ламинарное течение слоев, подобное смещению отдельных карт в колоде. При этом верхняя пластина действует как ракля в процессе нанесения лакокрасочных покрытий на плоскую поверхность. В этих условиях происходит ламинарное течение краски или клея в узком зазоре между подложкой и лезвием ракли.

Течение в кольцевом зазоре между двумя концентрическими цилиндрами (рис. 2,*б*), из которых один неподвижен, а другой вращается. В этом случае течение может быть представлено как



Рис. 2. Различные типы моделей течения

перемещение концентрических слоев, размещенных таким образом, что каждый последующий слой находится внутри предыдущего. Течение такого типа реализуется, например, в подшипниках скольжения и в ротационных реометрах с рабочими узлами цилиндр – цилиндр.

Течение в трубопроводах, трубках или капиллярах (рис. 2,*в*). Течение жидкости через капилляр реализуется вследствие разности давлений на входе в капилляр и на выходе из него. При этом имеет место параболическое распределение скоростей слоев в радиальном направлении внутри потока жидкости. Это похоже на телескопическое перемещение трубчатых слоев жидкости, вложенных один в другой и скользящих друг по другу. Одним из вариантов капиллярного течения является течение в каналах с прямоугольным поперечным сечением, например в щелевых капиллярах. В случае их использования для капиллярной реометрии ширина канала должна быть больше, чем толщина, чтобы свести к минимуму влияние боковой стенки.

Течение между двумя параллельными плоскостями или между конусом и плоскостью в ротационных реометрах (рис. 2, *г*). В этом случае одна из рабочих поверхностей неподвижна, а другая вращается. Такое течение может моделироваться вращающейся цилиндрической стопкой монет, в которой каждая последующая монета смещена на малый угол относительно предыдущей. Данный тип течения реализован в ротационных реометрах, в которых измеряемые образцы находятся в зазоре рабочих узлов в виде двух параллельных плоскостей или конуса и плоскости.

2 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ВИСКОЗИМЕТРИИ

2.1. Основной закон

Измерение вязкости жидкости прежде всего требует определения параметров, используемых при описании процесса течения. Затем необходимо подобрать соответствующие условия испытаний, позволяющие измерить характеристики течения объективно и воспроизводимо. Основной закон вискозиметрии, описывающий течение идеальной жидкости, впервые сформулировал Исаак Ньютон:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \qquad (2)$$

где τ – напряжение сдвига; η – вязкость, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига

! В международной литературе по реологии греческая буква “σ” для обозначения напряжения сдвига употребляется все чаще вместо “τ”. В этой книге принято обозначение “τ”, поскольку оно все еще широко распространено.

Модель параллельных плоскостей помогает дать определение как напряжения сдвига, так и скорости сдвига (рис. 3).

2.2. Напряжение сдвига

Сила F, приложенная к площади A, находящейся на границе раздела верхней плоскости и жидкости под ней, вызывает течение в слое жидкости. Индуцируемое напряжение сдвига определяется как

$$\tau = \frac{F}{A}\left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па}\right]. \qquad (3)$$

Единица “паскаль” введена вместо единицы “дин/см^2”, которую применяли раньше, особенно в научной литературе, как размерность напряжения. Соотношение между этими единицами следующее:

$$1\ \text{Па} = 10\ \text{дин/см}^2.$$

2.3. Скорость сдвига

Напряжение сдвига τ вызывает характерную картину послойного распределения скоростей в слое жидкости. Максимальная скорость течения $v_{макс}$ наблюдается у границы раздела жидкости с движущейся плоскостью.

По мере удаления от подвижной плоскости скорость течения снижается, и на расстоянии y от нее, на границе с неподвижной

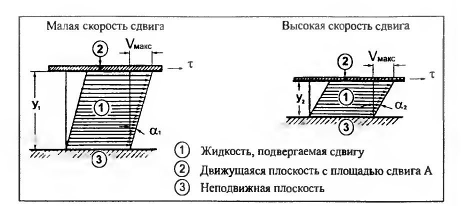


Рис. 3. Течение между двумя параллельными плоскостями

плоскостью, $v_{мин} = 0$. Ламинарное течение означает, что слои жидкости бесконечно малой толщины скользят один по другому подобно отдельным картам в колоде. Один ламинарный слой смещается по отношению к другому на некоторую часть общего сдвига всего слоя жидкости между обеими плоскостями. Градиент скорости поперек зазора называют "скоростью сдвига", которая математически выражается в виде дифференциала:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}\left[\frac{м/с}{м} = с^{-1}\right]. \qquad (4)$$

В случае двух параллельных плоскостей с линейным градиентом скорости поперек зазора дифференциал в этом уравнении приводится к виду

$$\dot{\gamma} = \frac{\gamma_{макс}}{y}[с^{-1}]. \qquad (5)$$

! Для обозначения скорости сдвига иногда используют букву "D". В научной литературе скорость сдвига обычно обозначается как $\dot{\gamma}$.

Точка над γ указывает на то, что скорость сдвига есть производная по времени от деформации, обусловленной напряжением сдвига, воздействующим на тонкий ламинарный слой жидкости:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\frac{dL}{dy}}{dt} = \frac{\frac{dL}{dt}}{dy} = \frac{dv}{dy}, \qquad (6)$$

т. е. уравнения (4) и (6) идентичны. Уравнение (2) может быть переписано с использованием уравнения (6):

$$\tau = \eta\frac{dv}{dy} = \eta\gamma \qquad (7)$$

Сравнение уравнений (1) и (7) указывает на другое основное различие между твердым телом и жидкостью: сдвиговое напряжение в твердом теле пропорционально деформации, а в жидкости – скорости деформации. Это просто означает, что в то время как твердые тела деформируются, жидкие – текут. Параметры G и η служат одной и той же цели: ввести коэффициент сопротивления,учитывающий главным образом природу тела, подвергаемого сдвигу.

2.4. Динамическая вязкость

Решение уравнения (2) относительно динамической вязкости η дает:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}\left[\frac{Н/м^2}{с^{-1}} = Па \cdot с\right]. \qquad (8)$$

Единица динамической вязкости η называется "паскаль · секунда" (Па · с). Также часто используется единица "миллипаскаль секунда" (мПа · с).

1 Па · с = 1000 мПа · с.

Ранее употребляемая единица "сантипуаз" (сПз) для динамической вязкости η взаимозаменяема с мПа · с:

1 мПа · с = 1 сПз.

Типичные значения вязкости некоторых веществ при 20 °С, мПа · с:

Бензин	0,65	Сливки	10
Вода	1,0	Мед	10^4
Ртуть	1,5	Расплавы полимеров	10^3–10^6
Виноградный сок	2–5	Битум	10^8
Кровь (при 37 °С)	4–15	Стекло	10^{23}

2.5. Кинематическая вязкость

При измерении вязкости ньютоновской жидкости в капиллярных вискозиметрах типа Уббелоде или Кэннона-Фенске определяется ее кинематическая вязкость ν. В данном случае образец жидкости течет через капилляр под действием силы тяжести.

Кинематическая вязкость ν связана с динамической вязкостью η соотношением, в котором плотность жидкости ρ является еще одним дополнительным параметром:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}\ [\text{мм}^2/\text{с}] \qquad (9)$$

с учетом того, что размерность плотности ρ – [кг/м^3 = Н·с^2/м^4]. Ранее в качестве единицы размерности кинематической вязкости использовали "Стокс" (Ст) или "сантиСтокс" (сСт);

1 Ст = 100 сСт, 1 мм^2/с = 1 сСт.

! "Секунды по воронке Форда", "градусы Энглера" и "секунды по Сейболту или Редвуду" являются всего лишь относительными величинами вязкости, которые (для неньютоновских жидкостей) не могут быть преобразованы в абсолютные величины динамической или кинематической вязкости.

2.6. Кривые течения и вязкости

Соотношение между напряжением сдвига и скоростью сдвига, характеризующее поведение жидкости при течении, графически изображается в виде кривой, на которой по оси ординат откладывают значения τ, а по оси абсцисс – $\dot{\gamma}$. Такой график называют "кривой течения".

Наиболее простой тип кривой течения приведен на рис. 4. При этом вязкость в уравнении (2) полагают постоянной и не зависящей от скорости сдвига.

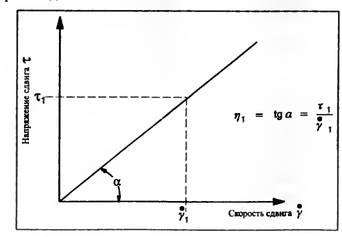


Рис. 4. Кривая течения ньютоновской жидкости

! В математике и физике считается общепринятым использовать ось абсцисс для независимой переменной, а ось ординат – для функции

Так как в реометрии наиболее широко распространены реометры и вискозиметры, в которых экспериментатор предварительно задает значение скорости сдвига (CR-реометры с контролируемой скоростью сдвига), а в результате измерений он получает значение напряжения сдвига, на кривых течения, приведенных в этой книге, как правило, ось абсцисс используется для скоростей сдвига.

В случае реометров, в которых предварительно задается напряжение сдвига (CS-реометры с контролируемым напряжением сдвига) и которые будут рассмотрены в последующих главах, именно напряжение сдвига является независимой переменной, а результатом измерений – скорость сдвига или деформации, которая и откладывается на оси ординат.

Поскольку в настоящее время все реометры могут быть компьютеризированы, экспериментатор по своему желанию может изменять обозначения осей. При этом кривые течения легко преобразуются и значения скорости сдвига могут быть представлены как на оси ординат, так и на оси абсцисс. Чтобы облегчить сравнение результатов, полученных с помощью CS- и CR-реометров, стало общепринятым представлять кривые течения, полученные на CS-реометрах, в таких координатах, на оси абсцисс которых отложены значения скорости сдвига.

Другой широко используемой диаграммой является зависимость $\eta = f(\dot{\gamma})$. Такая диаграмма называется "кривой вязкости".

Кривая вязкости, представленная на рис. 5, соответствует кривой течения на рис. 4. Измерение вязкости прежде всего приводит к получению кривой течения. Затем эти результаты могут быть математически пересчитаны, чтобы получить соответствующую кривую вязкости.

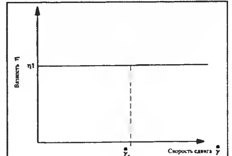


Рис. 5. Кривая вязкости ньютоновской жидкости

2.7. Параметры вязкости

Вязкость – это свойство жидкости оказывать сопротивление ее течению под действием сдвига. Величина вязкости может зависеть по крайней мере от шести независимых параметров:

$$\eta = f(S, T, P, \dot{\gamma}, t, V).$$

Параметр “S” обозначает физико-химическую природу вещества, которая оказывает преимущественное влияние на вязкость и которая определяется характером жидкости (вода, масло, мед, расплав полимера и т. д.).

Параметр “T” связан с температурой вещества. Жизненный опыт каждого человека показывает, что вязкость очень чувствительна к изменению температуры. Например, вязкость некоторых минеральных масел падает на 10% при повышении температуры всего на 1 °C.

Параметр “P” (давление) при измерениях вязкости вводят не так часто, как предыдущие. Жидкости сжимаются подобно газам, но под очень высоким давлением и в гораздо меньшей степени. При сжатии жидкости межмолекулярное взаимодействие возрастает, что и приводит к увеличению сопротивления течению, т. е. к возрастанию вязкости. Например, повышение давления бурового раствора от нормального до 1000 бар приводит к возрастанию его вязкости примерно на 30%.

Параметр “$\dot{\gamma}$” (скорость сдвига) является фактором, оказывающим решающее влияние на вязкость очень многих жидкостей. Увеличение скорости сдвига может как снижать, так и увеличивать вязкость.

Параметр “t” (время) отражает влияние сдвиговой предыстории на вязкость некоторых веществ, особенно дисперсий, т. е. в зависимости от того, подвергалось ли вещество перед проведением испытания непрерывному сдвигу в течение определенного периода времени или выдерживалось в покое, вязкость может быть разной.

Параметр “V” (электрическое напряжение) относится к такому типу суспензий, характер течения которых сильно зависит от величины электрических полей, действующих на них. Такие суспензии называют “электровязкими жидкостями” (EVF) или “электрореологическими жидкостями” (ERF). Они содержат высокодиспергированные частицы диэлектрика, например алюмосиликатов, в таких электропроводящих жидкостях, как вода, которые поляризуются в электрическом поле. EVF-жидкости могут мгновенно и обратимо изменять свою вязкость от низкого до высокого уровня (до тестообразного или даже твердого материала) в зависимости от изменения напряженности электрического поля, которое в свою очередь определяется изменением электрического напряжения.

EVF-жидкости обладают громадным реологическим потенциалом, однако вплоть до 1994 года не появлялось сообщений об их крупномасштабном промышленном применении, например в автомобильной или химической промышленности

! В последнее время исследованы жидкости, которые содержат частицы, способные намагничиваться в электромагнитном поле, в результате чего происходит сильное изменение вязкости. “Магнитореологические жидкости” (MRF) являются технической альтернативой ERF-жидкостям

2.8. Классификация материалов по их реологическому поведению

2.8.1. Ньютоновские жидкости

Усвоив концепцию числа Деборы, можно лучше определить ньютоновские жидкости как жидкости, обладающие “ньютоновским характером течения” при определенных величинах напряжения или скорости сдвига (см. с. 00).

В случае идеальной жидкости графическим эквивалентом уравнения Ньютона (2) будет прямая линия с наклоном α, исходящая из начала координат. Любая точка на этой прямой определяется двумя величинами: τ и $\dot{\gamma}$. Деление первой величины на вторую дает значение η – см. уравнение (8). Значение η может быть также определено как тангенс угла α.

Так как кривая течения идеальной жидкости на самом деле представляет собой прямую линию, отношение всех пар величин τ и $\dot{\gamma}$, лежащих на этой линии, постоянно. Это значит, что изменение скорости сдвига не влияет на η. Все жидкости, которые удовлетворяют этому условию, называются “ньютоновскими жидкостями” (обе кривые *1* на рис. 6).

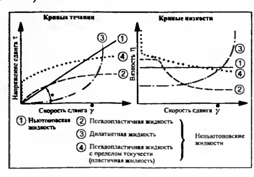


Рис. 6. Различные типы течения жидкостей

Примеры ньютоновских жидкостей: вода. минеральные масла, битум, мелассы и т. д.

2.8.2. *Неньютоновские жидкости*

Все другие жидкости, не проявляющие такого "идеального" характера течения, называют "неньютоновскими жидкостями" Неньютоновских жидкостей значительно больше, чем идеальных жидкостей.

Псевдопластичные жидкости – так называют жидкости, проявляющие псевдопластический характер течения при определенных величинах напряжения и скорости сдвига: вязкость этих жидкостей снижается при возрастании скорости сдвига (обе кривые *2* на рис. 6).

Для очень многих жидкостей, имеющих важное техническое значение, таких как эмульсии, суспензии или дисперсии, характерно резкое снижение вязкости при повышении скорости сдвига от низкого до высокого уровня. Другими словами: чем быстрее фармацевтические продукты перекачиваются по трубопроводам или текут по капиллярам; чем быстрее лакокрасочные материалы распыляются или наносятся кистью на стену; чем сильнее высоковязкая (в покое) зубная паста или крем для лица выдавливаются из тюбика или из бутылки; чем интенсивнее осуществляются процессы смешения; чем быстрее расплавы полимеров транспортируются через сопло литьевых машин, – тем существеннее снижается вязкость этих материалов. С точки зрения технологии это может означать, что при данной силе воздействия на материал или при данном давлении бóльшая масса материала может быть приведена в текучее состояние или же снижены затраты энергии на поддержание течения материала на определенном уровне.

Представляет интерес рассмотреть некоторые причины эффекта снижения вязкости при сдвиговых деформациях псевдопластичных материалов.

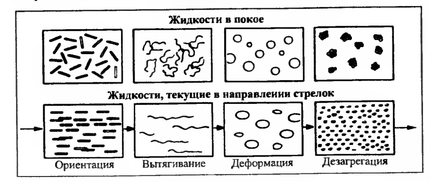


Рис. 7. Дисперсии, находящиеся в покое н текущие по трубе

Многие жидкие продукты, которые на первый взгляд представляются гомогенными, в действительности являются сложными композициями, состоящими из нескольких компонентов. В этих композициях частицы разнообразной формы или капли жидкости диспергированы в другой среде. Еще одним примером является расплав или раствор полимера, в котором молекулярные цепи образуют флуктуационную сетку зацеплений вследствие перепутывания и переплетения цепей. В состоянии покоя эти материалы сохраняют нерегулярный внутренний порядок и, соответственно, характеризуются значительным сопротивлением течению, т. е. высокой вязкостью (рис. 7). С увеличением скорости сдвига палочкообразные частицы, взвешенные в жидкости, будут ориентироваться в направлении течения. В расплавах или растворах полимеров цепные молекулы могут распутываться, растягиваться и ориентироваться в направлении движущей силы. Упорядочение взаимного расположения частиц или молекул позволяет им легче проскальзывать относительно друг друга. Частицы сферической формы могут деформироваться в потоке, принимая форму мяча для регби или американского футбола, т. е. с меньшим диаметром, но длиннее. Способные к упругой деформации корпускулярные клетки, форма которых похожа на монету (такие как красные кровяные тельца, взвешенные в плазме), могут изменять свою форму вплоть до длинных цилиндров с уменьшенными диаметрами, что позволяет им при высокой скорости течения легче проходить через узкие кровеносные сосуды. Сдвиговые напряжения могут также вызывать разрушение нерегулярных комков изначально агрегированных частиц наполнителя, что способствует увеличению скорости течения материала.

Для большинства жидких материалов эффект снижения вязкости под влиянием сдвига является обратимым (часто он происходит с некоторым запаздыванием), т. е. жидкость восстанавливает начальную высокую вязкость при снижении скорости сдвига или в состоянии покоя: цепные молекулы возвращаются к своему начальному неориентированному состоянию, деформированные капли вновь приобретают шарообразную форму, а агрегаты восстанавливаются благодаря броуновскому движению.

В литературе по реологии отмечают еще и другую причину снижения вязкости материалов при сдвиге. Слои растворителя при сдвиге удаляются с растворенных молекул или с поверхности частиц, и это приводит к снижению уровня межмолекулярного взаимодействия, в результате чего снижается сопротивление течению.

Необходимо отметить, что степень снижения вязкости при возрастании скорости сдвига псевдопластичных жидкостей не является постоянной во всем интервале скоростей сдвига – от очень низких до очень высоких (рис. 8). При низкой скорости сдвига влияние сдвиговой ориентации мало́, и все молекулы или частицы в жидкости совершают хаотическое броуновское движение. При очень низких

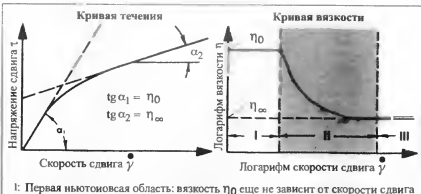


Рис. 8. Зависимости напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига псевдопластичных жидкостей

скоростях сдвига псевдопластичные жидкости ведут себя подобно ньютоновским жидкостям с определенной вязкостью η_0, не зависящей от скорости сдвига, которую часто называют "вязкостью при нулевой скорости сдвига". Когда скорость сдвига возрастает до такой степени, что вызванная ею ориентация молекул или частиц существенно превосходит дезориентирующее влияние броуновского движения, вязкость жидкости резко падает. При чрезвычайно высоких скоростях сдвига вязкость будет асимптотически приближаться к конечной постоянной величине η_∞. Переход к еще более высоким скоростям сдвига уже не может привести к дальнейшему снижению вязкости, так как оптимальные условия совершенной ориентации частиц уже достигнуты.

В областях низких и высоких скоростей сдвига, называемых первой и второй ньютоновскими областями, даже вязкость псевдопластичных жидкостей не зависит от скорости сдвига. Так, для большинства жидкостей, подобных расплавам полимеров, могут наблюдаться лишь незначительные изменения η_0 при $\dot\gamma = 0{,}01$ $с^{-1}$ или $\dot\gamma = 0{,}001$ $с^{-1}$. Аналогично можно было бы ожидать, что вязкость η_2 $\dot\gamma = 100\ 000$ $с^{-1}$ была бы близка к вязкости при скорости сдвига в 10 раз выше, если бы можно было сохранить температуру массы неизменной.

Дилатантные жидкости, или жидкости, демонстрирующие дилатантный характер течения (см. рис. 6, кривые *3*). Существуют

иные системы, характеризующиеся зависящей от скорости сдвига вязкостью: "дилатантные" вещества или жидкости, которые при определенных интервалах напряжений или скоростей сдвига проявляют дилатантный характер течения, а именно – возрастание вязкости по мере увеличения скорости сдвига. Иначе говоря, при попытке увеличить скорость покрытия тканевых подложек некоторыми пластизолями на основе ПВХ материал покрытия становится жестче. Сопротивление течению может стать настолько высоким, что рвется ткань или даже ломаются валки каландра.

Дилатантный характер течения обнаружен, например, у высококонцентрированных суспензий, в которых твердые частицы, такие как эмульсионный ПВХ, при пластификации образуют пластизоли. Эти частицы плотно упакованы, и количества введенного пластификатора едва хватает для заполнения пространства между ними. В состоянии покоя или при низкой скорости нанесения покрытия пластификатор полностью смазывает поверхность частиц, что позволяет им легко перемещаться под влиянием приложенной силы. Поэтому при низкой скорости сдвига суспензия ведет себя как жидкость. При повышении скорости сдвига одни частицы будут заклинивать другие, вызывая общее увеличение объема. Так как пластификатора становится недостаточно для заполнения пустого пространства и полного смачивания поверхности частиц ПВХ, вязкость пластизоля возрастает.

Дилатансия в жидкостях представляет собой редкое явление. Так как при таком характере течения наиболее вероятно усложнение условий производства, часто бывает целесообразно переделать рецептуру, чтобы снизить дилатансию.

Пластичность (см. рис. 6, кривые *3*). В данном разделе описаны так называемые "вязкопластичные" жидкости, обладающие еще одной особенностью – пределом текучести

С достаточным основанием пластичные жидкости могут быть отнесены как к жидкостям, так и к твердым телам. В основном это дисперсии, у которых в состоянии покоя молекулы или частицы, благодаря силам Ван-дер-Ваальса, полярным взаимодействиям и др., могут образовывать пространственную сетку. Силы, формирующие ее, ограничивают перемещение элементов объема и придают этому материалу характер твердого тела с бесконечно высокой вязкостью. Если внешние силы меньше, чем силы, формирующие сетку, твердый материал будет деформироваться упруго. Только тогда, когда внешние силы достигнут величины, достаточной для преодоления сил, формирующих сетку, т. е. превысят порог напряжения сдвига, называемый "пределом текучести", сетка разрушится, элементы объема смогут необратимо занять новое положение, и твердое тело превратится в жидкость

Типичными веществами, обладающими пределом текучести, являются буровые растворы для нефтяных скважин, пластичные смаз-

ки, губная помада, зубная паста и натуральный каучук. Кривая течения пластичных жидкостей пересекается с осью ординат не при нулевом напряжении сдвига, а при некотором значении напряжения τ_0, которое соответствует пределу текучести.

Более подробная информация о пределе текучести и о вопросах, связанных с его измерением, приведена в разд. 8.2

Тиксотропия. Этот термин обозначает реологическое явление, которое имеет большое значение при применении материалов в промышленности. Его используют для объяснения в упрощенных терминах часто очень сложных взаимодействий молекул или частиц.

Для псевдопластичных жидкостей снижение вязкости зависит в основном от ориентации частиц, молекул и их упорядочения в направлении течения при условии, что в результате возрастания скорости сдвига преодолевается влияние хаотического броуновского движения молекул. Эта ориентация так же быстро теряется, как и возникает.

Строя кривую течения неньютоновской жидкости, не обладающей пределом текучести, полученную в режиме равномерного возрастания скорости сдвига, так называемую "верхнюю кривую", мы обнаружим, что "нижняя кривая", построенная так же, но в режиме снижения скорости сдвига, может совпадать с "верхней кривой" или располагаться ниже ее.

Характерной чертой многих дисперсий является не только тенденция к ориентации частиц и их взаимодействию друг с другом или с молекулами дисперсионной среды, но и то, что этот процесс протекает во времени. Взаимодействие между частицами приводит к возникновению связей между ними и образованию в системе трехмерной сетчатой структуры, которую часто называют гелем. По сравнению с силами, действующими внутри частиц или молекул, эти связи (часто водородные или ионные) относительно слабы, они довольно легко разрываются, когда дисперсия подвергается сдвигу в течение длительного времени (рис. 9).

Под воздействием постоянной скорости сдвига в течение определенного периода времени сетка разрушается и вязкость асимптотически снижается, достигая при данной скорости сдвига самого низкого уровня. Такой минимальный уровень вязкости соответствует дисперсии в состоянии "золя". Тиксотропная жидкость характерна тем, что имеет возможность восстанавливать свою структуру всякий раз, когда она остается в покое в течение достаточно продолжительного периода времени. Переход геля в золь и обратно многократно воспроизводим. С этой точки зрения йогурты необратимы, т. е они представляют собой нетиксотропные жидкости, потому что их органическая структура может быть разрушена при сдвиге, но, будучи разрушенной, она уже никогда не восстанавливается

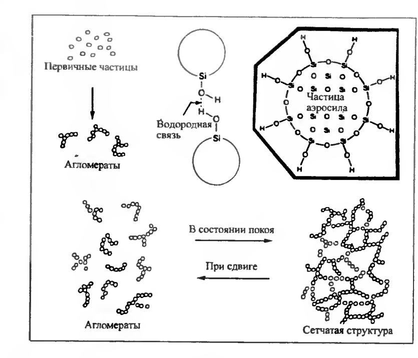


Рис. 9. Взаимодействие частиц в тиксотропных дисперсиях

На рис. 10 явление тиксотропии представлено в графической форме. "Нижняя кривая" течения не совпадает с "верхней кривой" Они образуют так называемую "петлю гистерезиса", площадь которой A может использоваться в качестве количественной характеристики рассматриваемого эффекта, именуемого "тиксотропией". Эта площадь имеет размерность энергии, отнесенной к объему образца, подвергнутого сдвигу, и определяет величину энергии, необходимой для разрушения тиксотропной структуры:

$$A = \tau\dot{\gamma}[\text{Па}\cdot\text{с}^{-1}]; \tag{10}$$

$$[A] = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}\cdot\frac{1}{\text{с}} = \frac{\text{Н}\cdot\text{м}}{\text{с}}\cdot\frac{1}{\text{м}^3}\right],$$

т. е.

$$A = \frac{\text{работа}}{\text{время сдвига}}\cdot\frac{1}{\text{объем}} = \frac{\text{энергия}}{\text{объем}}.$$

Соответствующая кривая вязкости отражает то, что было отмечено выше: вязкость снижается с увеличением скорости сдвига

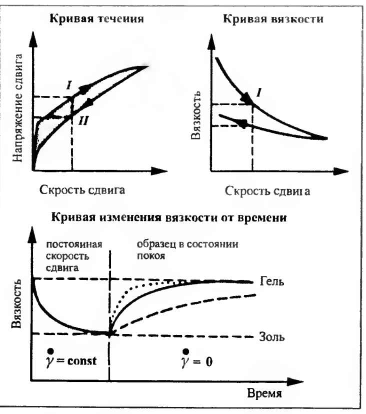


Рис. 10. Диаграммы, описывающие явление тиксотропии

в результате одновременного разрушения структуры и нарушения молекулярной ориентации. Когда во второй части эксперимента скорость сдвига постоянно снижается, вязкость возрастает в гораздо меньшей степени, чем она падала ранее. Для одной и той же величины скорости сдвига теперь имеются две различные точки *I* и *II* (см. рис. 10). Эти два различных значения вязкости обусловлены разной сдвиговой предысторией образца, которая в точке *I* была гораздо короче, чем в точке *II*.

На кривой зависимости вязкости от времени проявляются две фазы превращения: сначала гель быстро превращается в золь при постоянной скорости сдвига, а затем, во второй фазе, когда скорость сдвига равна нулю, золь вновь превращается в гель. Скорость этих превращений может в значительной степени изменяться, главным образом – в зависимости от природы тиксотропной жидкости и температуры. Разрушение тиксотропной структуры может

произойти за секунды или минуты, но для полного восстановления начального состояния геля во многих случаях могут потребоваться минуты, часы или даже месяцы. В то время как полный переход золь – гель очень продолжителен, скорость частичного восстановления в пределах первых секунд или минут после завершения деформирования может быть вполне заметна: от 30 до 50% значения вязкости может быть восстановлено в пределах короткого начального периода времени. Быстрая скорость восстановления часто имеет большое значение для проведения технологических процессов.

Тиксотропия является очень важной характеристикой лакокрасочных материалов, продуктов питания, косметики, фармацевтической продукции и других продуктов промышленного производства.

Рассмотрим два примера.

1. Нанесение красок кистью на вертикальную поверхность разрушает их тиксотропную структуру, в результате чего покрытие наносится тонко и легко. Будучи нанесенной на поверхность стены, краска должна восстановить свою структуру геля как можно быстрее, чтобы предотвратить сползание слоя покрытия со стены.

2. Сироп от кашля детям дают с ложечки. Эта форма лекарства часто представляет собой дисперсию лекарственного средства, разбавленную сахарным сиропом. Поэтому дети предпочитают эту форму лекарства другим формам, которые обладают плохим вкусом. Лекарство, имея бóльшую плотность, чем сироп, имеет тенденцию к оседанию на дно бутылочки в течение недель и месяцев хранения перед его использованием. Чтобы предотвратить такое оседание, в рецептуру лекарства вводят добавки, которые придают сиропу тиксотропные свойства. В процессе производства все ингредиенты тщательно диспергируют в большом смесителе. Средство от кашля во время смешения ингредиентов и перекачки по трубопроводам находится в состоянии золя и должно находиться в этом состоянии до тех пор, пока не будет расфасовано по бутылочкам (нужно сделать это быстро), после чего остается в состоянии покоя. Теперь возникает возможность быстрого восстановления тиксотропной структуры, что гарантирует отсутствие седиментации компонентов с высокой плотностью. Создание таких новых типов сиропов от кашля позволило преодолеть те проблемы, которые встречались ранее, когда рецептура лекарства не обладала тиксотропными свойствами. Вопреки инструкции, приведенной на бутылочке, матери часто забывали тщательно встряхнуть содержимое и, следовательно, в течение нескольких дней кормили своих детей бесполезными лекарственными добавками, а затем – чистым лекарством.

Реопексные жидкости, проявляющие антитиксотропный, т. е. реопексный, характер течения, характеризуются возрастанием вязкости при продолжительном сдвиге. В состоянии покоя эти жидкости восстанавливают первоначальный, т. е. низкий, уровень вязкости. Реопексные жидкости могут бесконечное число раз перехо-

дить из состояния с повышенной вязкостью при длительной сдвиговой деформации в состояние с пониженной вязкостью в покое Переход в то или иное состояние зависит также от времени. Реопексия и тиксотропия – противоположные реологические характеристики. Это можно увидеть и по гистерезису кривых течения, т. е. по расположению "верхней кривой" по отношению к "нижней". В реопексных жидкостях наблюдается как бы обратное расположение кривых течения (против часовой стрелки): кривая, снятая при понижении скорости сдвига, находится выше кривой, полученной при повышении скорости сдвига. Если тиксотропия часто встречается у многих жидкостей, то реопексия, несомненно, редкое явление.

В этом месте читателя необходимо предостеречь: очень часто, когда гистерезис кривой течения направлен против часовой стрелки, материал все же не является истинно реопексным.

Возрастание вязкости в результате продолжительного сдвига может быть отмечено каждый раз, когда жидкость в течение данного периода времени изменяет свою физическую или химическую природу – она может желировать, химически сшиваться или терять растворитель в результате испарения. Во всех этих случаях изменения в жидкости являются необратимыми, т. е. в состоянии покоя первоначальная низкая вязкость никогда не может быть вновь достигнута. Для истинно реопексных жидкостей гистерезисы кривых течения нескольких циклов будут идентичными, в то время как аналогичные кривые жидкостей, переходящих в гелеобразное или твердое состояние, будут изменяться с каждым новым циклом.

На положение кривых течения и величину гистерезиса может влиять также заданный темп программируемого увеличения или уменьшения скорости вращения ротора. Если не предоставить достаточно длительного интервала времени для достижения равновесного состояния взаимосвязанных скоростей и напряжений сдвига, скорость сдвига начнет возрастать еще до того, как будет достигнута соответствующая величина напряжения сдвига.

Для каждого образца при фиксированной скорости ротора n, т. е. при определенной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ прибор будет измерять соответствующее истинное напряжение сдвига τ. Если изменение скорости ротора и, соответственно, изменение скорости сдвига запрограммировано заранее, соответствующие им напряжения сдвига могут быть зарегистрированы с некоторым запаздыванием. Чем выше темп изменения скорости вращения ротора и чем выше вязкость образца жидкости, тем больше должен быть интервал времени, необходимый для измерения правильных (равновесных) значений напряжения сдвига.

В результате эффекта запаздывания измеренная верхняя кривая течения будет располагаться ниже, а нижняя кривая окажется выше истинной кривой течения. Таким образом, быстрое изменение скорости вращения ротора в случае высоковязкой жидкости может "симулировать" реопексный характер течения жидкости, которого на самом деле не существует

! Выше были перечислены и рассмотрены 6 параметров (S,T,P, $\dot{\gamma}$, t и V), которые могут влиять на вязкость Подводя итог, можно сделать одно заключение, которое необходимо принимать во внимание при измерении вязкости: чтобы определить вязкость в функции одного из параметров, остальные пять должны быть точно определены и поддерживаться постоянными в процессе измерения.

Пример. Когда нужно испытать 5 различных дисперсий (например, при приготовлении подлив для салата) и сравнить их по величине вязкости, необходимо соблюдать следующие условия.

Температура. Температура образца должна быть постоянной по крайней мере в пределах ± 0,1 °С. С этой целью термостатирующие рубашки измерительных узлов ротационных вискозиметров соединяют с циркуляционными термостатами, которые обеспечивают постоянную заданную температуру образца. Благодаря циркуляции теплоносителя испытуемый образец может быть нагрет или излишнее тепло, выделяющееся в нем при сдвиговом трении в процессе измерений, может быть отведено.

Давление. Можно полагать, что подобные дисперсии (подливы) всегда производятся и употребляются при нормальном давлении. Поэтому в данном случае имеет смысл испытывать эти образцы в открытой измерительной ячейке.

Скорость сдвига. Допуская, что подлива обладает сильно выраженным неньютоновским типом течения и поэтому ее вязкость существенно зависит от скорости сдвига, необходимо испытывать все образцы при одной и той же фиксированной скорости сдвига или сравнивать между собой полные кривые течения

Сдвиговая предыстория. Если данные образцы являются тиксотропными (а это наиболее вероятно), то можно испытывать их всегда при полностью разрушенной структуре (в состоянии золя). В качестве альтернативы можно предложить следовать жесткому временно́му графику, т. е. измерения всегда проводить после 2, 5 или 10 мин действия сдвиговой деформации или после 1, 2 или 7 дней покоя.

Электрическое поле. В случае EVF-дисперсий, характеризуемых природой и содержанием диэлектрических частиц, электрическое поле, действующее на образцы, помещенные в специальную измерительную систему, должно поддерживаться постоянным, чтобы можно было провести достоверное сопоставление ряда подобных между собой образцов EVF-жидкостей.

2.9. Граничные условия

Математическая обработка физической задачи о деформации жидкости под воздействием сдвиговых усилий приводит к очень сложным дифференциальным уравнениям, которые в общем виде не могут быть решены. Эту задачу можно свести к приемлемому математическому решению только при введении некоторых ограничений на условия испытаний (в математических терминах – при задании некоторых граничных условий). Ньютоновский закон реометрии (2) действителен только в рамках этих ограничений.

Измерения вязкости требуют соблюдения следующих условий.

Ламинарное течение. Приложенный сдвиг должен приводить только к ламинарному течению. Так как условие ламинарного течения не допускает перехода элементов объема из одного слоя в другой, образцы должны быть перед началом измерений гомогенны. Нельзя допустить гомогенизации гетерогенных образцов в процессе измерений.

В то же время это требование препятствует использованию датчика на валу смесителя для измерения абсолютной вязкости. Смесители в соответствии с их технологической задачей снабжены роторами и валками, создающими как можно более сильные турбулентные потоки для тщательного смешения всех компонентов. Но для поддержания турбулентного течения требуется гораздо больше энергии, чем для поддержания ламинарного течения. Следовательно, измеренный крутящий момент на валу смесителя не будет пропорционален истинной вязкости образца. Турбулентное течение во время измерений может привести к ошибкам в 50, 100 и более процентов.

Установившееся течение. Закон реометрии Ньютона (2) отражает корреляцию приложенного напряжения сдвига со скоростью сдвига. Имеется в виду напряжение сдвига, которое достаточно только для поддержания постоянной скорости течения. Дополнительная энергия, необходимая для того, чтобы ускорить или замедлить течение, в уравнении (2) не учитывается.

Отсутствие проскальзывания. Приложенное напряжение сдвига должно быть передано от движущейся плоскости через граничный слой жидкости в ее объем (см. рис. 3). В случае, если сцепления между движущейся плоскостью и жидкостью недостаточно для передачи напряжения сдвига и движущаяся плоскость скользит над неподвижным жидким образцом, результаты измерения будут бессмысленны. Проблема с проскальзыванием часто возникает в связи с измерениями вязкости жиров и консистентных смазок.

Гомогенность образцов. Смысл этого требования заключается в том, что испытуемый образец должен реагировать на сдвиг одинаково по всему объему. Если образцы являются дисперсиями или суспензиями, то все ингредиенты, капли или пузырьки должны быть очень малы по сравнению с толщиной слоя жидкости, подвергаемой сдвигу.

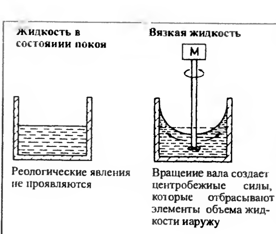
В действительности при проведении реометрических измерений гомогенные образцы встречаются редко. В случае дисперсий, которые считаются гомогенными, потому что каждый малый элемент объема содержит тождественное распределение всех ингредиентов, можно столкнуться с тем, что при возрастании скорости сдвига (а это часто случается в процессе измерений) в измеряемом образце происходит разделение фаз. Такая дисперсия, например зубная паста, может разделиться на тонкий жидкий слой на границе с ротором и остальную часть образца внутри зазора между ротором и внешним цилиндром, ставшую неподвижной и твердой. Ясно, что в случае фазового разделения вязкое течение существует только в очень тонком слое жидкости неизвестной толщины, и результаты испытания не поддаются никакой реологической интерпретации. Выдержка образца при нулевой скорости сдвига не восстанавливает его первоначальную структуру. Необходимо провести испытание с новым образцом и прекратить измерения прежде, чем скорость сдвига достигнет предельной величины, при которой наступает разделение фаз.

Отсутствие физических или химических изменений в образце в процессе испытания. Изменения испытуемого образца вследствие таких химических процессов, как затвердевание или разложение полимеров, или вследствие физических превращений, например взаимодействия между частицами и пластификаторами в ПВХ-пластизолях, оказывают вторичное влияние на вязкость. При обычной реометрии их следует избегать, за исключением тех случаев, когда именно эти влияния являются главной целью исследования.

Поддерживая все шесть вышеперечисленных параметров постоянными, можно провести изучение, например, химических процессов отверждения или гелеобразования полимеров, строя зависимость изменения вязкости во времени. Это может быть очень информативное, хотя и относительное реологическое исследование*

---

* В последние годы соответствующая область реологии, занимающаяся исследованием кинетики изменения вязкости в результате химических процессов, получила название реокинетики. В случае некоторых видов реакций полимеризации так называемая "реокинетическая константа", описывающая темп роста вязкости, может быть связана с кинетическими константами процесса и со степенью превращения. Этот вопрос подробно освещен в книге А.Я. Малкина и С.Г. Куличихина (см. поз. 5 в дополнительном списке литературы). – *Прим. ред. перевода.*



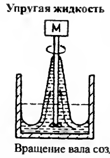


Рис. 11. Реакции на сдвиг вязкой и упругой жидкостей

Отсутствие упругости. В жидкостях могут наблюдаться следующие явления (см. рис. 11). Две различные непигментированные прозрачные жидкости, например вода и раствор каучука, не могут быть оптически различимы в состоянии покоя. Но при быстром перемешивании ротором они реагируют по-разному: вода отбрасывается центробежной силой, создаваемой вращением ротора, наружу и вверх по стенке сосуда, тогда как в другой, упругой жидкости, появляются нормальные напряжения, превышающие напряжения сдвига, которые заставляют жидкость подниматься по валу ротора.

Образцы жидкости должны быть чисто вязкими для того, чтобы к ним можно было применить простой закон реометрии. Суммарная энергия, переданная образцу, должна привести к истинному течению и в итоге – к полному превращению энергии сдвига в теплоту.

Если образец является вязкоупругим, то некоторая доля энергии сдвига, временно запасенная в упругой деформации, проявится, вызывая течение образца в состоянии покоя. В этих условиях непосредственно связанная с вязкостью корреляция между известным количеством подведенной энергии и результирующим течением больше не является обоснованной. Простые вискозиметры будут давать весьма ошибочные результаты для жидкости подобного класса.

Очень много таких образцов, как расплавы или растворы полимеров, а также очень много дисперсий под воздействием напряжения или скорости сдвига проявляют как вязкую, так и упругую реакцию, причем соотношение между первой реакцией и второй изменяется с изменением скорости сдвига. В то время как при очень низких скоростях сдвига все жидкости можно рассматривать как преимущественно вязкие и упругой компонентой при их течении можно пренебречь, то при высоких скоростях сдвига ситуация становится обратной. Из рис. 12 видно, что при возрастании скорости сдвига упругая компонента, охарактеризованная первой разностью нормальных напряжений, все более превосходит вязкую.

Исследование вязкоупругого поведения в полном объеме предусматривает применение реометров, технически значительно усовершенствованных по сравнению с простыми вискозиметрами. Они будут подробно рассмотрены в разд. 4.

Свойство упругости в вязкоупругих жидкостях не может быть совершенно исключено, но можно найти такие условия испытания на вискозиметрах, особенно при достаточно низких скоростях сдвига, когда упругая реакция на сдвиг становится незначительной. Результаты таких измерений вязкости вполне применимы для того, чтобы реологическим методом установить различия между образцами, подобными между собой, что и требуется для контроля качества. В случае исследования образца, вязкоупругие характеристики которого неизвестны, правильный подход состоит в том, что сначала следует применить усовершенствованный реометр, чтобы прове-

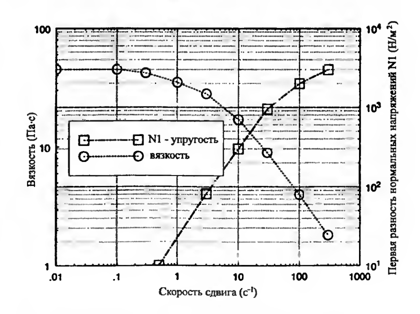


Рис. 12. Зависимость вязкости и первой разности нормальных напряжений N1 (упругости) от скорости сдвига

рить влияние скорости сдвига и времени как на вязкость, так и на упругость, а затем выбрать условия испытания, подходящие для более простых вискозиметров.

2.10. Абсолютная реометрия (вискозиметрия)

Реометры определяют как "абсолютные реометры", если результат измерения вязкости может быть выражен в "абсолютных физических единицах".

Сила	в единицах "ньютон" [Н]
Размер измерительной ячейки	в единицах "метр" [м]
Интервал времени	в единицах "секунда" [с]

Тогда вязкость определяется в единицах "паскаль · секунда" [Па · с]:

$$[\eta] = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot \text{с}\right] = \frac{\text{сила}}{\text{длина}^2}\,\text{время} = \text{Па с}.$$

Существуют следующие требования для измерения абсолютной вязкости:

1. Образец должен быть испытан в таком режиме течения, чтобы результаты измерений можно было математически обработать, т. е. течение должно осуществляться в измерительной ячейке реометра, соответствующей одному из четырех типов, изображенных на рис. 2. Только при соблюдении этих условий могут быть точно рассчитаны напряжение и скорость сдвига как у стенок измерительной ячейки, так и в представительных точках поперек слоя вещества, подвергаемого сдвигу.

2. Выбранные условия испытаний должны учитывать те пределы, которые были ранее отмечены как граничные условия.

Одним из важных преимуществ абсолютной реометрии является то, что результаты испытания не зависят от типа или устройства используемого реометра или вискозиметра. Это достаточно важно для испытания ньютоновских жидкостей и особенно существенно для определения характеристик течения неньютоновских жидкостей.

Данные абсолютной реометрии могут быть легко сравнимы между различными лабораториями во всем мире. Они являются общепринятой основой при обсуждении реологического поведения всех твердообразных и вязкоупругих жидкостей поставщиками и потребителями.

3. ТИПЫ РЕОМЕТРОВ (ВИСКОЗИМЕТРОВ)

3.1. Ротационные реометры (вискозиметры)

3.1.1. Сравнение принципиально различных конструкций

Принцип ротационных реометров с измерительными ячейками типа коаксиальных цилиндров, конус–плоскость и плоскость–плоскость позволяет конструировать разнообразные абсолютные реометры. На мировом рынке представлен ряд ротационных реометров и вискозиметров, различающихся конструкцией и ценой. Для разделения приборов по типам, описания особенностей их конструкции и, в конечном итоге, для определения области их применения пользуются рассмотренными выше реологическими критериями и граничными условиями

Если обе плоскости в ньютоновской модели параллельных плоскостей (см. рис. 3) изогнуть таким образом, чтобы они преобразовались в два цилиндра – внешний и внутренний, мы получим измерительную ячейку современного ротационного реометра (вискозиметра) в виде двух коаксиальных цилиндров. Жидкий образец, заполняющий кольцевой зазор между этими цилиндрами, может быть подвергнут сдвигу в течение любого периода времени. Условия, представленные на рис. 2, *б*, обеспечивают ламинарное течение и позволяют проводить математическую обработку результатов, представляя измеренные величины напряжений и скоростей сдвига, а также вязкости в соответствующих физических единицах. То же самое можно сказать и об измерительных ячейках конус–плоскость и плоскость–плоскость, которые имеют особые области применения.

В абсолютных реометрах (вискозиметрах) применяются два основных варианта вышеописанной геометрии измерительных систем, которые позволяют:

А – задавать напряжение и определять полученную в результате величину скорости сдвига; эти приборы называют "реометрами с контролируемым напряжением, или CS-реометрами";

Б – задавать скорость сдвига и определять полученное в результате этого напряжение сдвига; эти приборы называют "реометрами с контролируемой скоростью сдвига, или CR-реометрами".

Некоторые современные реометры могут работать в обоих режимах испытаний. Но они обладают другим дополнительным техническим отличием, а именно: они снабжены измерительными системами Серле (1) или Куэтта (2) (рис. 13).

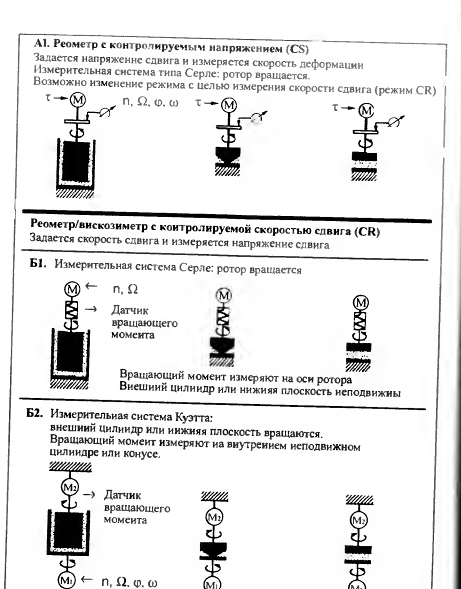


Рис. 13. Типы ротационных реометров

А1 – CS-реометр, основанный на принципе Серле, с измерительными ячейками типа коаксиальные цилиндры, конус–плоскость и плоскость–плоскость Принцип Серле заключается в том, что внешний цилиндр (стакан) неподвижен и в нем можно задавать определенную температуру с помощью рубашки или внешней термостатирующей бани, в которых циркулирует теплоноситель, подаваемый из термостата.

Внутренний цилиндр, ротор, вращается специальным мотором М. Момент вращения на валу мотора может быть предварительно задан: он линейно зависит от поданной электроэнергии. Сопротивление образца, помещенного внутри измерительной ячейки, крутящему моменту или напряжению сдвига позволяет ротору вращаться только при такой скорости (скорости сдвига), которая обратно пропорциональна вязкости данного образца. Частота вращения ротора *n* и его положение φ, определяющее деформацию образца, измеряются посредством оптического датчика с разрешением 10^6 импульсов на один оборот, что дает возможность определять исключительно малые угловые отклонения ротора.

Принцип Серле в данном контексте означает, что крутящий момент передается непосредственно на вал ротора, скорость вращения которого подлежит измерению. Измерительные системы устроены таким образом, что крутящий момент может быть пересчитан в напряжение сдвига, а частота вращения ротора – в скорость сдвига.

Измерительные системы могут быть модифицированы таким образом, что наружный цилиндр заменяется на стационарную нижнюю плоскость, а внутренний цилиндр – на вращающиеся конус или плоскость. Существует особая модификация прибора, когда в нижней плоскости монтируется "датчик нормальной силы", для того чтобы помимо вязкости измерять также и упругость вязкоупругих жидкостей.

Измерение вязкости заключается в предварительном задании вращающего момента, измерении полученной частоты вращения ротора, оценки по этим данным напряжения и скорости сдвига, после чего рассчитывают соответствующую вязкость.

С помощью реометров такой конструкции можно измерять и вязкоупругие характеристики твердообразных тел и жидкостей, что дает основание считать их первоклассными реометрами.

Б1 – CR-реометры, основанные на принципе Серле, с измерительными системами типа коаксиальные цилиндры, конус–плоскость или плоскость–плоскость. Внутренний цилиндр (ротор) вращается двигателем М с постоянной или изменяющейся по программе скоростью, в то время как внешний цилиндр (стакан) неподвижен. Стакан снабжен рубашкой для точного термостатирования измеряемого образца. Движение внутреннего цилиндра приводит к течению жидкости, находящейся в кольцевом зазоре между внутренним и внешним цилиндрами. Сопротивление жидкости, которая подвергается сдвигу между неподвижной и движущейся поверхностями измерительной системы, приводит к возникновению

на внутреннем цилиндре крутящего момента, связанного с вязкостью жидкости и направленного против крутящего момента двигателя. Индикатор крутящего момента (обычно это пружина, которая закручивается под влиянием приложенного крутящего момента) расположен между валом двигателя и валом внутреннего цилиндра. Угол закручивания пружины является прямой мерой вязкости образца. Ранее для вискозиметров использовали пружины, угол закручивания которых мог достигать 90 °, – так называемые "мягкие пружины". В последнее время чаще применяют "жесткие пружины", угол закручивания которых составляет 0,5 °. Принцип Серле и в этом случае означает, что как привод ротора, так и датчик крутящего момента связаны с одной и той же осью ротора

Возможность легкого изменения геометрии измерительных систем (коаксиальный цилиндр, конус–плоскость или плоскость–плоскость) позволяет использовать этот тип реометра для измерения средиих или очень высоких значений вязкости жидкостей. При пользоваиии реометром типа Серле возникает проблема с измереииями вязкости иизковязких жидкостей при высоких скоростях сдвига, так как при этих условиях ламииариое течение может переходить в турбулеитиое, что приводит к иеправильиым результатам

Благодаря иизкому или среднему уровию цеиы указаииые приборы получили широкое распростраиение на мировом рынке и примеияются для проведения коитроля качества сырья и материалов в различных техиологических процессах.

Б2 – CR-реометры, основанные на принципе Куэтта, с измерительными узлами типа коаксиальные цилиндры, конус–плоскость или плоскость–плоскость. В этом случае в отличие от предыдущего виешний цилиидр вращается с определенной скоростью двигателем M1. Термостатирование внешнего цилиндра технически сложио и достаточио дорого. Вращеиие внешиего цилиндра вызывает течение жидкости в кольцевом зазоре. Из-за сопротивления жидкости, подвергаемой сдвигу, крутящий момент, пропорциональный вязкости жидкости, передается на внутрениий цилиндр и также должен вызвать его вращение. Этот крутящий момент определяют, измеряя противодействующий крутящий момент, необходимый для того, чтобы внутренний цилиндр оставался неподвижным.

В конструкции куэттовского типа движущее усилие прикладывают к внешнему цилиндру, а крутящий момент, связанный с вязкостью, измеряют на валу внутреннего цилиндра – другого элемента измерительной системы.

В данном случае вместо пружины, как отмечено в разделе B1, датчиком крутящего момента служит двигатель M2, соединенный с валом внутреннего цилиндра или конуса. С помощью этого двигателя создается контролируемый крутящий момент, равный по величине, но противоположный по направлению наведенному и препятствующий вращению внутреннего цилиндра, конуса или верхней плоскости. При таком компенсационном методе измерений мощность, потребляемая вспомогательным двигателем M2, является величиной, связанной с вязкостью.

В измерительных системах куэттовского типа сохраняется ламинарный режим течения даже в том случае, когда низковязкие жидкости испытывают при высоких скоростях сдвига. Именно в этой области оний превосходят CR-реометры типа Серле. Другое заслуживающее внимания дополнительное преимущество этих реометров заключается в том, что они могут быть сконструированы таким образом, чтобы обеспечить возможность исследования характеристик вязкоупругих жидкостей. Это может быть реализовано либо измерением реакции образца на синусоидальные колебаиия подвижного элемеита измерительной системы, либо измереиием связаиных с упругостью иормальных сил, которые стремятся раздвинуть коиус и плоскость или верхнюю и нижнюю плоскости в процессе устаиовившегося сдвига.

Реометры с измерительной системой Куэтта также можио отнести к приборам высшего класса, которые позволяют глубже проникиуть в природу вязкоупругих жидкостей.

Как CS-, так и CR-реометры с измерительными системами типа Серле или Куэтта при измереиии идентичных иетиксотропиых жидкостей дают идентичиые кривые течеиия или вязкости.

Прииимая для измерительиых систем Серле и Куэтта очеиь малую величину зазора и равиые скорости вращеиия v стеики виутреннего или виешиего цилиндра, получают значения вязкости η ньютоновской жидкости, постояиные по иормали к стеике кольцевого зазора и равиые для обеих измерительиых систем (рис. 14).

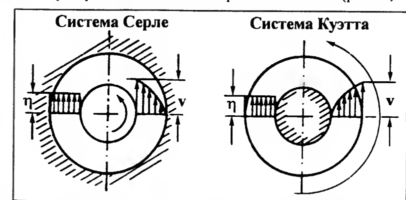


Рис. 14. Профили скорости и вязкости в измерительиых системах Серле и Куэтта

3.1.2. Сравнение CS- и CR-реометров

Необходимо отметить важные различия между CS- и CR-реометрами при испытаниях вязкоупругих жидкостей и особенно жидкостей, обладающих пределом текучести, которые, как известно, при сдвиговом воздействии проявляют свойства как твердого тела, так и жидкости.

а) Большинство CS-реометров сконструированы таким образом, чтобы обеспечить наиболее высокую чувствительность и выявить различия между подобными образцами при очень низких скоростях сдвига, при которых более простые вискозиметры не могут дать удовлетворительных результатов.

Гляйссле [4] впервые высказал следующее соображение: различные типы полимерных расплавов, различающиеся молекулярной структурой, дают кривые зависимости вязкости от скорости сдвига, которые располагаются гораздо ближе друг к другу при высоких скоростях сдвига, чем при низких. Типичный пример такого реологического поведения при течении показан на рис. 15, где представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для расплавов трех

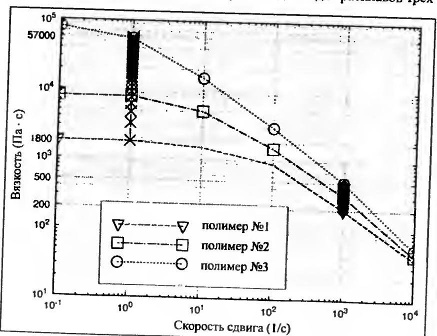


Рис. 15. Кривые вязкости трех расплавов ПММА при 220 °С

образцов ПММА, измеренные капиллярным реометром. Анализ этих трех кривых приводит к заключению, что измерения не только для расплавов ПММА, но и для других подобных между собой полимерных расплавов предпочтительнее проводить при низких скоростях сдвига, чтобы эффективнее выявить различия между ними. Это соображение подтверждается как значением отношения вязкостей (полимер N1 – η_1, полимер N3 – η_3), так и значением их разности при высоких (1000 $с^{-1}$) и низких (1 $с^{-1}$) скоростях сдвига:

Отношения: при $\dot{\gamma} = 1\ с^{-1}$ $\eta_3/\eta_1 = 57\,000/1800 = 31{,}6$;

при $\dot{\gamma} = 1000\ с^{-1}$ $\eta_3/\eta_1 = 500/200 = 2{,}5$.

Разности: при $\dot{\gamma} = 1\ с^{-1}$ $\eta_3 - \eta_1 = 57\,000 - 1800 = 55\,200$;

при $\dot{\gamma} = 1000\ с^{-1}$ $\eta_3 - \eta_1 = 500 - 200 = 300$.

Необходимо учитывать, что вязкость не измеряется непосредственно, а определяется по экспериментально измеренным взаимозависимым величинам напряжения и скорости сдвига (по кривым течения, приведенным на рис. 16).

Аналогично можно привести значения отношения и разности напряжений сдвига при низких и высоких скоростях сдвига:

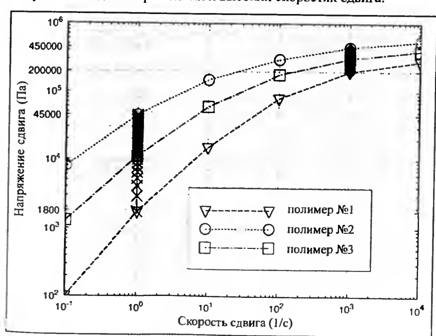


Рис. 16. Кривые течения трех расплавов ПММА при 220 °С

Отношения при $\dot\gamma = 1\,c^{-1}$ $\tau_3/\tau_1 = 45\,000/1700 = 26{,}4$;

при $\dot\gamma = 1000\,c^{-1}$ $\tau_3/\tau_1 = 45\,000/200\,000 = 2{,}25$.

Разности: при $\gamma = 1\,c^{-1}$ $\tau_3 - \tau_1 = 45\,000 - 1800 = 43\,200$;

при $\gamma = 1000\,c^{-1}$ $\tau_1 - \tau_1 = 45\,0000 - 20\,000 = 25\,0000$

Разность напряжеиий сдвига значительио выше при высоких скоростях сдвига, чем при низких, и отсюда можно заключить, что разрешеиие измерений вязкости выше в области высоких скоростей сдвига.

Представленные ранее кривые течения перекрывают область скоростей сдвига в 5 десятичных порядков. Они получены в результате измерений с использованием нескольких капилляров различной геометрии, поскольку с помощью одного капилляра можно перекрыть область скоростей сдвига не более двух десятичных порядков. С нижней стороиы этого интервала погрешность результатов измерений достигает 10% и выше (см. гл. 6) Напряжение сдвига ПММА №1 при скорости сдвига 0,1 c^{-1} составляет всего лишь 100 Па, в то время как при 1000 c^{-1} оиа достигает 200 000 Па. На капиллярном реометре невозможио провести достоверные измерения при скорости сдвига значительно ниже 1 c^{-1}, так как на рынке нет датчиков давлеиия, способных удовлетворительно измерять малую разность давлений при очень низких скоростях течения В то же время при давлениях около 500 бар измерения с помощью капиллярных вискозиметров достаточио надежиы как при иизких, так и при высоких скоростях течения.

Чтобы иметь ясиое представлеиие о молекулярной структуре нескольких расплавов полимеров, необходимо иметь широкий иабор данных по их вязкости при низких и высоких скоростях сдвига. Однако достоверных результатов по измерениям вязкости во всем диапазоне скоростей сдвига на капиллярных реометрах получить нельзя. Только реометры, скоиструированные с использованием совершенно иных типов датчиков, такие как CS-реометры, могут достичь такой области скоростей сдвига, которая недоступна другим типам реометров.

Конструкция CS-реометров, например реометра ХААКЕ Реострессс RS100, который на валу ротора снабжен воздушным подшипником, позволяет расширить измеряемую область скорости сдвига до 10^{-4} или даже до 10^{-6} c^{-1}, при которой могут быть достоверно определены крутящий момент (а значит, напряжение сдвига) и, соответственно, вязкость. Самая низкая скорость сдвига CS-реометров распространяется на много десятичных порядков ниже области, доступной CR-реометрам (рис. 17). Однако при измерениях в об-

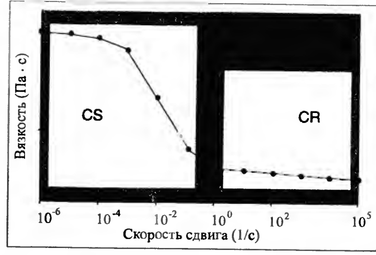


Рис. 17. Диапазоны скоростей сдвига при различных режимах измерений

ласти высоких скоростей сдвига капилляриые реометры могут превосходить ротациониые приборы с измерительными системами типа конус–плоскость или плоскость–плоскость.

б) CS-реометры превосходят CR-реометры при испытаниях жидкостей, характер течения которых сильно отличается от ньютоновского

Поведение многих полимерных расплавов и дисперсий существенно отличается от ньютоновского, т. е рост скорости сдвига ие приводит к пропорциональному увеличению напряжения сдвига, как это имеет место в случае иьютоиовских жидкостей. Например, если для ньютоновской жидкости увеличеиие скорости сдвига иа три десятичных порядка приводит к такому же возрастанию иапряжения сдвига (рис. 18), то для неньютоновской жидкости (например, расплава ПММА) при возрастании $\dot\gamma$ на три порядка τ возрастает всего лишь на порядок – от 45 000 до 450 000 Па.

Зависимость вязкости ньютоиовской жидкости от скорости сдвига (рис. 19) представляет собой прямую, параллельиую оси абсцисс, т. е. вязкость не зависит от скорости сдвига, в то время как вязкость расплава ПММА сиижается от 3000 до 500 Па · с при увеличении скорости сдвига на десятичиый порядок.

При измерении вязкости иьютоиовских жидкостей реометры типа CS и CR обладают равными возможностями и дают одинаковые результаты. Это утверждение теряет силу при проведении реологических измерений неньютоновских жидкостей

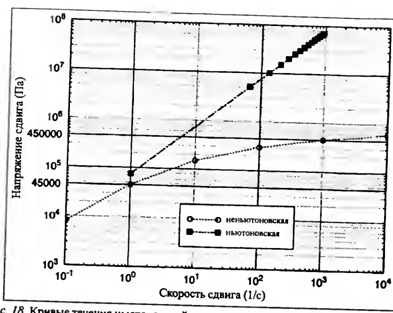


Рис. 18. Кривые течения ньютоновской и неньютоновской жидкостей

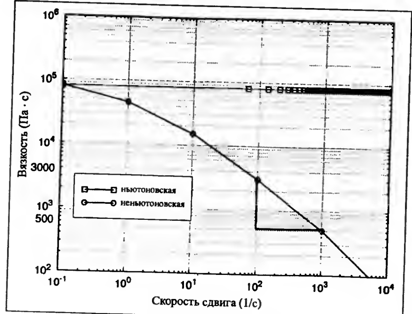


Рис. 19. Кривые вязкости ньютоновской и неньютоновской жидкостей

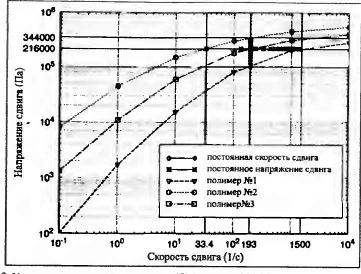


Рис. 20. Кривые течения трех расплавов ПММА при 220 °С

На рис. 20 приведено сравнение разрешающей способности определения кривых течения трех расплавов ПММА при постоянной скорости сдвига (193 c^{-1})

$$\eta_3/\eta_1 = 3\,444\,000/100\,000 = 3,4$$

и постоянном напряжении сдвига (216 000 Па):

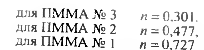
$$\eta_1/\eta_3 = 1500/33,4 = 45.$$

Как видим, реометры постоянного напряжения (CS) дают более чем в 10 раз лучшее разрешение кривых течения этих трех расплавов, чем реометры постоянной скорости сдвига (CR), и это разрешение становится тем лучше, чем ниже угол наклона α кривой течения, т. е. чем больше характер течения образца полимера отличается от ньютоновского. Величина этого наклона может быть определена методом регрессии по "степенному закону" Оствальда–де Виля (рис. 21):

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \text{ (или в виде компьютерной распечатки: } y = ax^b\text{)},$$

где k – константа консистенции, связанная с вязкостью; n (или b) – экспонента (индекс течения) ($n = \mathrm{tg}\,\alpha$ – тангенс угла наклона кривой в двойных логарифмических координатах).

Для ньютоновских жидкостей $n = 1$. Эта величина снижается в тем большей степени, чем сильнее характер течения жидкости отклоняется от ньютоновского. Например, для трех данных образцов средние значения наклона $n = \mathrm{tg}\,\alpha$ в области скорости сдвига от 10 до 100 c^{-1} составляют:


для ПММА № 3 $n = 0{,}301$,
для ПММА № 2 $n = 0{,}477$,
для ПММА № 1 $n = 0{,}727$

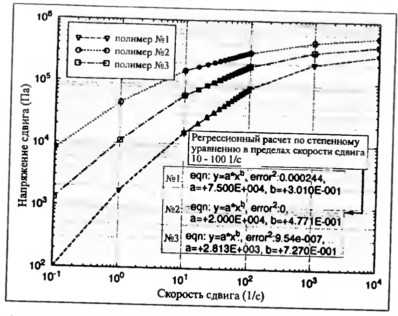


Рис. 21. Кривые течения трех расплавов ПММА при 220 °С с регрессионным расчетом участка кривой

Преимущество измерений при постоянном напряжении сдвига становится еще более очевидным при испытаниях образцов, для которых показатель степени n ниже 0,3.

Кривые вязкости трех образцов ПММА (рис. 22) отражают аналогичную ситуацию: условия постоянства скорости сдвига определяются пересечениями кривых вязкости линиями, параллельными оси ординат. Кривая вязкости при постоянном напряжении сдвига (например, 216 000 Па) представляет собой прямую с углом наклона 45° ($\operatorname{tg}\alpha = -1$), которая пересекается с кривой вязкости ПММА3 при 6467 Па · с (33,4 c^{-1}) и с кривой вязкости ПММА1 при 144 Па · с (1500 c^{-1}).

Представляет интерес рассмотреть различие в отношениях величин вязкости этих трех полимеров, измеренной на CS- и CR-реометрах, при постоянном напряжении сдвига или при постоянной скорости сдвига:

CS-реометры: $\eta_3/\eta_1 = 6467/144 = 45$;
CR-реометры: $\eta_3/\eta_1 = 1782/516 = 3{,}45$.

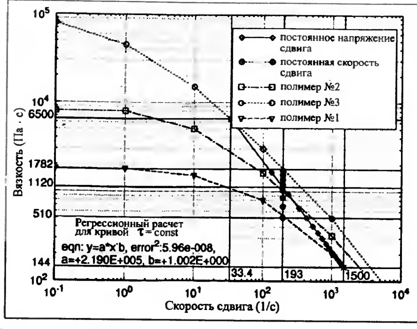


Рис. 22. Кривые вязкости трех расплавов ПММА при 220 °С

Сравнение при постоянном напряжении сдвига имеет еще одно преимущество (рис. 23): все линии постоянного напряжения сдвига, которые проходят параллельно с одинаковым наклоном в 45°, пересекаются с семейством кривых вязкости полимеров в точках равных наклонов, т. е. равных экспонент n. Хотя различные классы полимерных расплавов имеют различные кривые вязкости, анализ кривых, полученных при постоянном напряжении сдвига, позволяет сравнивать их между собой, так как эти полимеры в равной степени являются неньютоновскими жидкостями и характер их течения подобен как в капиллярах, так и в сдвиговых зазорах.

Сравнение данных, полученных на CR-реометре (рис. 24) и отнесенных к области скорости сдвига 1–10 c^{-1}, дает различные уровни вязкости и различные наклоны кривых вязкости: $\eta_3 = 0{,}44$; $\eta_2 = 0{,}8$; $\eta_1 = 0{,}92$. Это приводит к тому, что прямое сравнение подобных расплавов полимеров становится затруднительным или даже невозможным.

в) CS-реометры превосходят CR-реометры при испытаниях образцов определенного реологического поведения, а именно таких, которые проявляют характер течения, свойственный как твердому, так и вязкому телу в зависимости от скорости сдвига и сдвиговой предыстории.

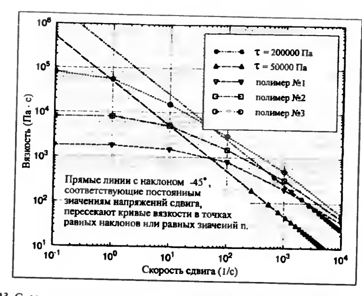


Рис. 23. Сравнение кривых вязкости трех расплавов ПММА при 220 °C и постоянном напряжении сдвига (200 000 и 50 000 Па)

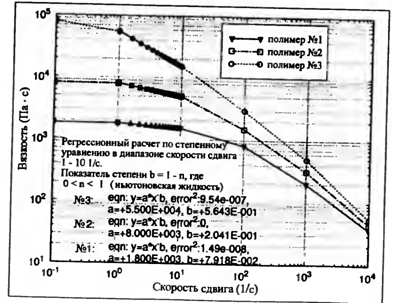


Рис. 24. Сравнение кривых вязкости трех образцов ПММА при 220 °C и постоянной скорости сдвига

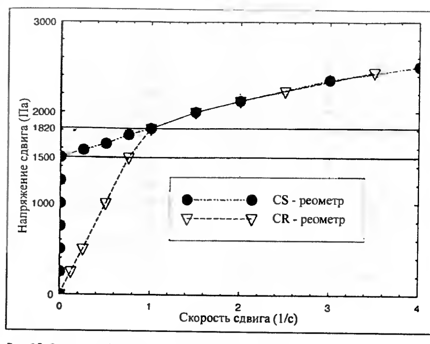


Рис. 25. Сравнение CS- и CR-реометров при измерении предела текучести

В разд. 8.2 приведено детальное обсуждение измерений предела текучести, а в данном разделе основное внимание направлено на технические различия обоих реометров, обусловленные различными принципами их конструкции.

В данном контексте термин "предел текучести" означает, что образец напоминает твердый материал, элемент объема которого при напряжении сдвига, не превышающем некоторого критического уровня (называемого пределом текучести), подвергается только упругой деформации. Если напряжение сдвига превышает этот уровень, образец течет: элементы объема необратимо перемещаются по отношению друг к другу. На схематической кривой течения материала, обладающего пределом текучести, снятой с помощью CS-реометра (рис. 25), показано возрастание напряжения вдоль оси ординат (при скорости сдвига, равной нулю). При достижении предела текучести кривая течения резко отклоняется от оси ординат и далее монотонно возрастает с увеличением скорости сдвига.

Реальная картина в случае CS-реометра (см. рис. 13, A1) выглядит следующим образом. Прикладывая к образцу контролируемое напряжение сдвига, мы не можем измерить какую-либо реальную скорость сдвига до тех пор, пока напряжение не увеличится на-

столько, чтобы преодолеть сопротивление образца, который ведет себя как твердое тело. Образец "схватывает" ротор и удерживает его в неподвижном положении. После превышения предела текучести ротор начинает вращаться и его отклонение очень точно фиксируется особо чувствительным датчиком деформации (рис. 25, черные точки). Таким образом, реализуется возможность правильного определения характера течения дисперсий, отличающихся малыми значениями пределов текучести.

Принцип действия большинства CR-реометров, обычно технически менее сложных и более дешевых, чем CS-реометры, иной (см. рис. 13, Б1).

Электрический двигатель, связанный с тахометром-генератором, задает скорость вращения ротора Вращение передается на внутренний цилиндр – ротор, который в случае системы коаксиальных цилиндров погружен в измеряемый образец. Торсионный датчик угла поворота ротора (мягкая пружина, работающая на скручивание, у которой полному диапазону крутящего момента соответствует отклонение примерно в 90°) расположен между ротором и двигателем. Вращение ротора в жидкости создает заданный градиент скорости сдвига; в то же время из-за сопротивления образца сдвигу возникает противодействующий крутящий момент, пропорциональный вязкости, который, соответственно, закручивает торсионный датчик.

Это значит, что при испытании образца, обладающего пределом текучести, двигатель начинает медленно вращаться и его скорость определяется тахометром-генератором в виде электрического сигнала. Но ротор, будучи окружен твердообразным образцом, удерживается в состоянии, обусловленном только моментом скручивания пружины. В вискозиметрах с мягкой пружиной в области измерений ниже предела текучести действительные скорости двигателя и ротора существенно различаются. Кривая течения в координатах напряжение сдвига – скорость сдвига имеет вид наклонной прямой. Угол этого наклона соответствует "коэффициенту пружины", т. е. ее упругости, но никоим образом не отражает свойств материала. В начале кривой течения регистрируемая скорость сдвига не является фактической скоростью сдвига в слое образца, а только отражает сигнал вращения двигателя и тахометра-генератора (рис. 25, треугольные точки). С увеличением скорости вращения двигателя напряжение внутри образца, подвергаемого сдвигу, возрастает, и наступает момент, когда оно превышает предел текучести образца. С этого момента ротор действительно начинает вращаться и скорость его вращения почти моментально достигает скорости вращения двигателя. С началом реального течения образца кривая течения круто изменяет свой наклон, и с этого момента увеличение скорости вращения двигателя и ротора становится идентичным

и может быть использовано для расчета соответствующей скорости сдвига. Напряжение сдвига в точке резкого изменения наклона кривой течения определяют как предел текучести исследуемого образца.

Нужно иметь в виду, что до предела текучести и вблизи него CR-реометры с мягкой пружиной в качестве датчика момента вращения дают результаты, которые не удовлетворяют требованиям, необходимым для установления надежной корреляции между скоростями и напряжениями сдвига. Хотя неопределенность скорости сдвига может относиться только к очень малому начальному участку кривой течения, она может затемнить реологическую информацию большой важности, например результаты динамических испытаний при малых амплитудах или исследование ползучести и восстановления при малых деформациях или наличие малых значений предела текучести, способных препятствовать седиментации частиц в дисперсиях. Применение такого типа CR-реометров не дает возможности определить малые значения предела текучести даже путем аппроксимации, так как эти значения часто составляют всего лишь 4–6% общего диапазона напряжения сдвига, т. е. предел текучести может быть определен с допустимым отклонением ± (20–30)% (см. разд. 6.2)

! В последнее время приобрели популярность CR-реометры, снабженные жесткими пружинами (в качестве датчика крутящего момента) с максимальным отклонением 0,5° во всем диапазоне крутящего момента. Кривые течения жидкостей, характеризуемых пределом текучести, полученные на таком вискозиметре, имеют очень малое отклонение от вертикали при напряжениях ниже предела текучести. Этот угол отчасти связан с коэффициентом жесткости пружины, но кроме того он отражает некоторое значение деформации при ползучести жидкости, которая помещена в измерительную систему.

С помощью CS-реометров можно проводить точные измерения вблизи предела текучести, и их конструкция позволяет измерять предел текучести с гораздо более высокой точностью, чем это возможно на CR-реометрах с пружинным датчиком напряжения и с измерением скорости ротора посредством тахометра-генератора.

г) CS-реометры специально сконструированы для определения вязкоупругих характеристик жидкостей и твердых тел. Образец подвергают воздействию малых напряжений при исследовании ползучести или синусоидальных колебаний с малой амплитудой при исследовании в динамическом режиме. В обоих случаях измерения

проводят исключительно в области упругих деформаций, т. е. при малых напряжениях, которые не вызывают течения материала.

При исследовании образца в твердом состоянии CS-реометр действует как датчик, "чувствующий" именно "структуру покоя" данного образца, относящуюся к его молекулярной структуре или к природе сил, образующих структуру геля. Динамические испытания с помощью CS-реометра очень удобны для изучения химических или физических изменений, протекающих в образце с течением времени в процессе его вулканизации, отверждения или гелеобразования. В этих испытаниях образец не подвергается механическому разрушению.

На CR-реометрах с мягкой пружиной в качестве датчика крутящего момента измерения проводят выше предела текучести, и поэтому они не могут перекрыть область реологического исследования полутвердых материалов.

Резюмируя сказанное, можно прийти к заключению, что CS-реометры по сравнению с CR-реометрами/вискозиметрами дают возможность более широкого и глубокого проникновения во внутреннюю структуру полимеров и позволяют измерять характеристики, имеющие существенное значение при их переработке. Выбор нового реометра для контроля качества продукции часто определяется ценой прибора; в таком случае преимущество остается за CR-вискозиметрами, так как они продаются вдвое, а может быть, и еще дешевле, чем современные многоцелевые CS-реометры.

Последние компьютеризированные модели реометров высшего класса, получившие широкое распространение на рынке, могут работать как в CS-, так и в CR-режиме. Они позволяют проводить точные измерения предела текучести в режиме CS, автоматически переходить при любом заранее заданном пороговом напряжении в режим CR, а затем продолжать повышать скорость ротора до достижения высоких скоростей сдвига или выдерживать их постоянными в течение любого периода времени, чтобы гарантировать сохранение состояния золя тиксотропной жидкости перед программируемым снижением скорости.

! В литературе часто можно обнаружить, что авторы не делают различий между принципами Серле и Куэтта. Оба вида измерительных систем типа коаксиальных цилиндров для ротационных реометров часто называют "Куэтт". В будущем необходимо следовать примерам, данным Международным реологическим обществом, которые подтверждены стандартами DIN Германии и др., чтобы тем самым проводить различие между измерительными системами Серле и Куэтта.

3.1.3. Уравнения для расчета скорости сдвига, напряжения сдвига и вязкости

Скорости сдвига и напряжения сдвига в случае ротационных вискозиметров определяются математически.

Измерительная система типа коаксиальных цилиндров (стандарт Германии DIN 5308)

Скорость сдвига на внутреннем цилиндре (роторе) (рис. 26):

$$\dot{\gamma}_i = 2\Omega \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2}, \tag{11}$$

$$\Omega = \frac{2\pi n}{60}$$

Скорость сдвига на поверхности ротора равна угловой скорости Ω, умноженной на константу M, которая зависит от радиусов внешнего (R_a) и внутреннего (R_i) цилиндров данной измерительной системы.

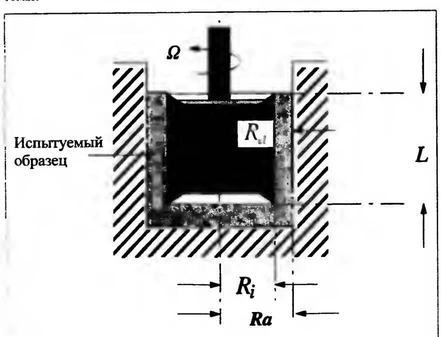


Рис 26. Стандартная (традиционная) конструкция коаксиальных цилиндров (ХААКЕ), сводящая к минимуму концевые эффекты

Часто имеет смысл ввести отношение радиусов

$$\delta = \frac{R_a}{R_i},$$

что приводит к выражению

$$\gamma_i = \left(\frac{1+\delta^2}{\delta^2 - 1}\right)\Omega = M\Omega; \qquad (12)$$

здесь $\dot\gamma_i$ – скорость сдвига на роторе с радиусом R_i, c^{-1}; $\dot\gamma_r$ – скорость сдвига на радиусе r, c^{-1}; δ – отношение радиусов; Ω – угловая скорость, рад/с; R_a – радиус стакана (наружного цилиндра), м; R_i – радиус ротора, м; n – частота вращения ротора, мин$^{-1}$; M – фактор скорости сдвига, или геометрический фактор, рад$^{-1}$ (зависит от радиусов стакана и ротора)

Напряжение сдвига τ

$$\tau_i = \frac{M_d}{2\pi L R_i^2 C_1} = \left(\frac{1}{2\pi L R_i^2 C_1}\right) M_d, \qquad (13)$$

$$\tau_i = A M_d, \tau_a = \frac{M_d}{2\pi L R_a^2 C_1}, \tau_r = \frac{M_d}{2\pi L r^2 C_1}; \qquad (14)$$

здесь τ_i – напряжение сдвига на радиусе R_i, Па; τ_a – напряжение сдвига на радиусе R_a, Па; τ_r – напряжение сдвига на радиусе r, Па; M_d – момент вращения, подлежащий измерению, Н · м; L – высота ротора, м; A – коэффициент формы, м$^{-3}$ (является константой для данной измерительной системы и определяется геометрией ротора); C_1 – коэффициент коррекции вращающего момента, учитывающий влияние поверхности дна ротора (его оценка требует знания τ_i и τ_r, тогда как τ_a в большинстве случаев менее важно)

Деформация γ:

$$\gamma = M\varphi, \qquad (15)$$

где φ – угловое отклонение, рад; M – геометрический фактор

Вязкость η:

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega}\frac{A}{M} \text{ [Па · с]}. \qquad (16)$$

Измерительная система конус – плоскость.

Скорость сдвига γ_c:

$$\dot\gamma_c = \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}\Omega = M\Omega. \ M = \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha} \approx \frac{1}{\alpha}, \ \Omega = \frac{2\pi n}{60}; \qquad (17)$$

здесь Ω – угловая скорость, рад/с; n – частота вращения ротора, мин$^{-1}$; α – угол конуса, рад; M – фактор скорости сдвига (постоянная величина для данной измерительной системы конус – плоскость).

Как правило, в промышленно выпускаемых измерительных системах конус–плоскость углы конуса очень малы (α = 0,0174 рад, или 1°). Иногда предлагают конусы с меньшими углами, но для них точное установление зазора очень важно, и поэтому их реже рекомендуют В приведенном выше уравнении принимают аппроксимацию $\operatorname{tg}\alpha \approx \alpha$. Конусы с углами вплоть до α = 0,698 рад (4°) часто используют при испытаниях дисперсий с крупными частицами наполнителя

Угол конуса α выбирается таким образом, чтобы для любой точки поверхности конуса отношение угловой скорости к расстоянию до плоскости было постоянной величиной, т. е. скорость сдвига $\dot\gamma$ должна быть постоянной от вершины конуса до внешнего радиуса R_c в любой точке зазора

Установка конуса таким образом, чтобы его вершина только касалась пластины, является очень трудной, особенно когда используют конусы с очень малым углом. Например, при измерении вязкости установка конуса R_c = 17,5 мм с углом 1° на 15 мкм выше плоскости приводит к погрешности в 5%!

Для предотвращения слишком сильного износа вершины конуса и центра пластины при измерениях дисперсий с абразивными наполнителями, что приводит к недостоверному положению конуса по отношению к пластине, обычно применяют усеченный конус: вершину конуса сошлифовывают (стачивают) до радиуса усечения R_T (рис. 27). Из этого следует, что осевая высота конуса уменьшается на величину a. При подготовке измерительной системы конус – плоскость к работе сначала опускают конус до соприкосновения усеченной вершины с плоскостью. Затем конус поднимают вверх на осевое расстояние a. Теперь, когда начинают испытания, воображаемая вершина конуса точно касается пластины, как и требуется

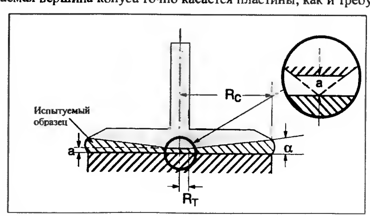


Рис 27. Измерительная система конус–плоскость с усеченным конусом:
R_c – внешний радиус конуса; α – угол конуса; $R_т$ – радиус усеченной части конуса; a – зазор между усеченной частью конуса и плоскостью

при измерениях на данном измерительном узле. Ошибка, возникающая при измерении момента вращения или напряжения сдвига из-за удаления вершины конуса, определяется отношением поверхности конуса к поверхности сечения. В случае конуса с R_c = 30 мм и $R_т$ = 3 мм ошибка, вызванная усечением, составляет 1%. Влияние усечения становится более существенным для конусов с меньшими значениями R_c. Усечение конуса можно рассматривать как компромисс между желанием получить оптимальные результаты испытаний и минимизацией погрешностей, которые могут возникать вследствие износа измерительной системы конус–плоскость.

Напряжение сдвига τ_c:

$$\tau_c = \frac{3}{2\pi R_c^3} M_d = A M_d, \qquad (18)$$

где τ_c – напряжение сдвига на конусе, Па R_c – внешний радиус конуса, м; M_d – измеряемый момент вращения, Н · м; A – коэффициент напряжения сдвига (постоянная величина для данной измерительной системы конус–плоскость)

Вязкость η

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \frac{A}{M} [\text{Па} \cdot \text{с}], \qquad (19)$$

т. е. при определении вязкости используют то же уравнение, что и в случае измерительной системы типа коаксиальных цилиндров.

Часто коэффициенты A и M, необходимые для расчета скорости и напряжения сдвига для данной измерительной системы, комбинируют таким образом:

$$G = A/M,$$

где G – геометрический коэффициент измерительной системы.

Измерительная система плоскость–плоскость. Данная измерительная система характеризуется радиусом R и расстоянием h между плоскостями (рис. 28). Это расстояние может изменяться, но оно не должно быть меньше 0,3 и больше 3 мм, в противном случае

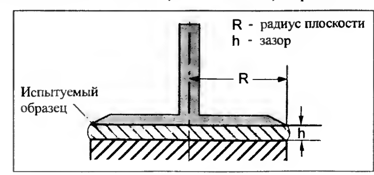


Рис. 28. Измерительная система плоскость – плоскость

нельзя избежать погрешности измерения Некорректные результаты измерения могут быть ошибочно отнесены к природе образца Измерительные системы плоскость–плоскость выбирают вместо систем конус–плоскость в том случае, когда образцы, подлежащие реологическим измерениям, содержат крупные частицы наполнителя. Выбранный зазор должен быть как минимум в 3 раза больше, чем размер самой большой частицы.

Скорость сдвига $\dot\gamma$:

$$\dot\gamma = M\Omega \quad [\text{с}^{-1}],$$

$$M = \frac{R}{h}, \Omega = \frac{2\pi n}{60},$$

здесь M – геометрический коэффициент; R – внешний радиус пластины, м; h – зазор между пластинами, м; n – частота вращения ротора, мин$^{-1}$

! В этой измерительной системе $\dot\gamma$ зависит от текущего радиуса r плоскостей $0 < r < R$. Скорость сдвига рассчитывается исходя из внешнего радиуса R. При измерении вязкости ньютоновских жидкостей не имеет значения, что эта измерительная система характеризуется не одной скоростью сдвига, а широким диапазоном значений: от нуля в центре пластины до максимального значения на расстоянии R от ее центра. Для неньютоновских жидкостей напряжение сдвига должно быть скорректировано.

Деформация γ:

$$\gamma = M\varphi,$$

где M – геометрический параметр измерительной системы; φ – угловое отклонение, рад.

Напряжение сдвига τ: на внешнем крае плоскости оно пропорционально крутящему моменту M_d и геометрическому коэффициенту A

$$\tau = M_d A,$$

$$A = \frac{2}{\pi R^3},$$

где R – внешний радиус пластины, м.

Для жидкостей, характеризуемых неньютоновским характером течения (экспонента степенного закона $n < 1$), напряжение сдвига должно быть скорректировано по формуле Вайссенберга:

$$\tau = M_d A \left(\frac{3+n}{4} \right) \qquad (20)$$

Обозначения констант *A* и *M* соответствуют номенклатуре ХААКЕ. Эти константы могут быть обозначены в учебниках или у других производителей вискозиметров иными буквами.

3.1.4. Критерии качества измерений

Качество реологических измерений зависит от следующих критериев

Измерительная система типа коаксиальных цилиндров.

Отношение радиусов Уравнение скорости сдвига (4) аппроксимируют простым уравнением (5)

$$\dot{\gamma} = \frac{V_{max}}{y} = \frac{V_{max}}{R_a - R_i} \quad [1/с]. \tag{21}$$

Это справедливо в случае модели параллельных плоскостей и ньютоновских жидкостей. После изгиба этих плоскостей и придания им формы стакана и ротора градиент скорости поперек зазора $y = R_a - R_i$ становится нелинейным. Нетрудно определить скорость $V_{макс}$ как тангенциальную скорость ротора. Если просто разделить $V_{макс}$ на y, чтобы рассчитать соответствующую скорость сдвига не только для условий вблизи поверхности ротора, но и для любой точки между R_a и R_i, то нужно учесть погрешность, зависящую от размера зазора. Эта погрешность представлена на рис. 29 в виде двух затушеванных областей между предполагаемым линейным и реальным нелинейным градиентами скорости поперек зазора. Градиент скорости станет еще более нелинейным, если перейти от ньютоновской жидкости к неньютоновской.

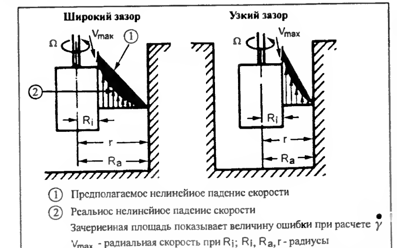


Рис. 29. Влияние отношения радиусов R_a/R_i на нелинейность падения скорости поперек зазора в измерительной системе типа коаксиальных цилиндров Серле

Данная погрешность может быть сведена к минимуму уменьшением размера зазора, что приводит к линеаризации градиента скорости поперек зазора.

Для определения углового размера зазора вместо разности радиусов $R_a - R_i$ обычно используют отношение радиусов:

$$\delta = R_a/R_i$$

Это отношение в реальных измерительных системах ротационного реометра всегда больше 1,00. Отношение 1,00 было бы возможным, только если бы оба радиуса были одинаковы, а зазор сократился бы до нуля. С точки зрения реологии чем ближе это отношение к 1,00, тем лучше. Отношение 1,10 при одинаковой частоте вращения ротора *n* уже приводит к скорости сдвига, почти на порядок меньшей, чем при R_a/R_i = 1,01, а соответствующие значения вязкости различаются на 37%. Ввиду того что отношение радиусов имеет существенное значение для точности измерений вязкости неньютоновских жидкостей, в международном стандарте Германии DIN введены такие ограничения:

$$1{,}0 \le \delta \le 1{,}10.$$

В случае измерительных систем с одним лишь ротором (без стакана), т. е. когда ротор погружают в большой сосуд с жидкостью, значение радиуса R_a становится очень большим или неопределенным

Итак:

$$\text{при } \delta_1 = 1{,}01 \qquad \dot{\gamma}_1 = \frac{2\pi n}{60}\frac{1+\delta^2}{\delta^2 - 1} = 10{,}6n;$$

$$\text{при } \delta_2 = 1{,}10 \qquad \dot{\gamma}_2 = \frac{2\pi n}{60}\frac{1+\delta^2}{\delta^2 - 1} = 1{,}1n;$$

$$\text{при } \delta_3 = \infty \qquad \dot{\gamma}_3 = \frac{\pi\infty}{30\infty} n = 0{,}2n.$$

Для n = 10 мин$^{-1}$

$$\dot{\gamma}_1 = 106\ c^{-1} \Rightarrow \eta = 6{,}78\ [\text{мПа}\cdot\text{с}];$$

$$\dot{\gamma}_2 = 11\ c^{-1} \Rightarrow \eta = 10{,}72\ [\text{мПа}\cdot\text{с}];$$

$$\dot{\gamma}_3 = 2\ c^{-1} \Rightarrow \eta = 16\ [\text{мПа}\cdot\text{с}].$$

Результаты испытаний, представленные на рис. 30, показывают отклонения скорости сдвига и вязкости в зависимости от изменения отношения R_a/R_i. Кривая вязкости жидкого адгезива использована для того, чтобы графически показать, как при одной и той же частоте вращения ротора *n* (10 мин$^{-1}$) изменение скорости сдвига от $\dot{\gamma}_1 = 106$ с$^{-1}$ (при δ_1 = 1,01) до $\dot{\gamma}_3 = 2$ с$^{-1}$ (для $\delta = \infty$) влияет на вязкость, значение которой действительно возрастает на 136% (в 2,4 раза).

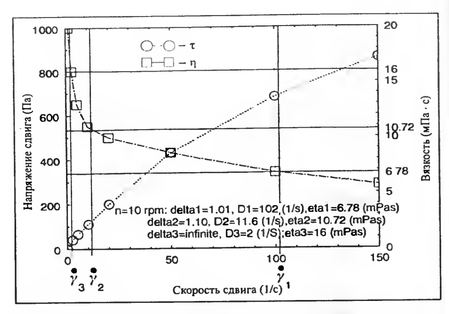


Рис. 30. Испытание жидкого адгезива в измерительных системах с различным отношением R_a/R_i

Это явно указывает на тот факт, что измерение вязкости неньютоновских жидкостей может приводить к ошибочным результатам, когда ротор вискозиметра просто погружают в очень большой сосуд. С реологической точки зрения такая процедура измерений допустима для ньютоновских жидкостей (вязкость которых не зависит от скорости сдвига), но все же необходимо осознавать риск того, что в очень большом открытом сосуде трудно гарантировать равномерную температуру.

При выборе реометра/вискозиметра с измерительной системой типа коаксиальных цилиндров для каждой конкретной жидкости необходим тщательный подбор измерительной системы с наименьшим отношением R_a/R_i. При этом следует учитывать возможность возникновения проблем, если в измеряемой системе имеются частицы наполнителя, размер которых превышает 1/3 толщины зазора.

Для точных абсолютных измерений вязкости неньютоновских жидкостей выбор малых значений δ является наиболее важным критерием качества.

"Концевые эффекты", относящиеся к торцам ротора. Математическая обработка результатов вискозиметрии требует, чтобы измеряемый крутящий момент появился бы только как результат сопротивления жидкого образца, подвергаемого сдвигу в точно определенных сдвиговых зазорах, например таких, как

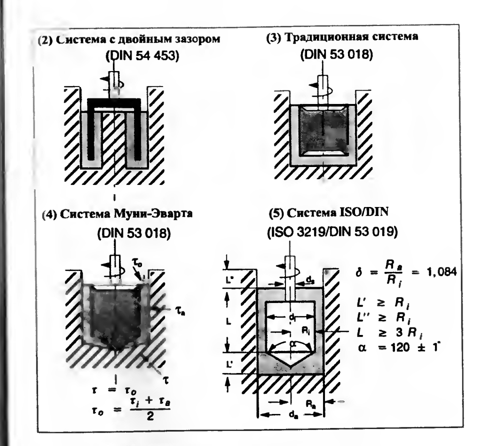


Рис. 31. Разновидности цилиндрических измерительных систем

кольцевой зазор измерительной системы типа коаксиальных цилиндров (рис. 31).

Однако все внутренние цилиндры/роторы имеют нижние и верхние торцы, и может возникать добавочный крутящий момент при сдвиге в зазоре между этими торцами и поверхностью наружного цилиндра/стакана. Этот дополнительный крутящий момент, значение которого неизвестно, прибавится к общему крутящему моменту M_d, измеренному датчиком крутящего момента.

Выбор подходящей геометрии измерительной системы типа коаксиальных цилиндров должен свести к минимуму эти торцовые эффекты.

1. Очень малый размер зазора δ = 1,01, т. е. высокий уровень сдвига HS1": δ = 1,003.

Если размер зазора очень мал, а расстояние между торцом ротора и дном чаши примерно в 100 раз больше, то концевой эффект становится пренебрежимо малым.

2. Измерительные системы с двойным зазором (см. рис. 31). Ротор выполнен в форме колокола. Образец граничит как с внутренней, так и с наружной поверхностями ротора. Как торцы, так и круглые кольца не дают почти никаких концевых эффектов.

Во внешнем зазоре реализуется принцип Серле, а во внутреннем – принцип Куэтта.

3. "Традиционная" конструкция ротора и стакана ХААКЕ (стандарт Германии DIN 53018). Нижний и верхний торцы ротора выточены (рис. 31, 32).

Выточка на верхнем торце ротора (*1*) позволяет некоторому излишку образца стечь в эту полость и, таким образом, ротор во время вращения верхней и нижней торцевыми поверхностями сдвигает только воздух, поэтому предотвращается их вклад в общий крутящий момент.

В нижнюю выточку (*2*) попадает воздух, когда ротор вводят в стакан, наполненный образцом. Оставшийся воздушный пузырь покрывает примерно 90 или более процентов поверхности нижнего торца. При вращении ротора воздушная подушка на нижней его поверхности ограничивает контакт образца с нижней поверхностью ротора, в результате чего торец ротора не передает сдвиговое усилие на образец и тем самым исключается вклад нижнего торца ротора в измеряемый крутящий момент. Лишь небольшой ободок вокруг выточки добавляет очень малый крутящий момент, который учтен при выводе константы *A*.

Этот тип измерительной системы не может быть использован при испытаниях, требующих изменения температуры в широком диапазоне, так как воздух, заключенный в нижней выточке, будет расширяться или сжиматься в большей степени, чем испытуемая жидкость. Таким образом, либо нагретый воздух будет пробулькивать в образец, находящийся в сдвиговом зазоре, вызывая изменение результата

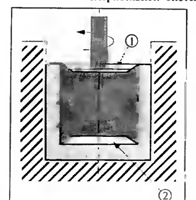


Рис. 32. Стандартная конструкция ротора с выемками в верхнем (1) и нижнем (2) торцах для исключения концевых эффектов

испытаний, либо испытуемая жидкость будет затекать в нижнюю выточку, если охлажденный воздух будет сжиматься. Все это приведет к увеличению влияния концевого эффекта на результаты измерения вязкости.

4. Конструкция Муни–Эварта (см. рис. 31). Эта конструкция позволяет рассчитывать донный и торцевой эффекты при течении в двойном коническом зазоре. При этом создают такой угол между конусами, чтобы среднее напряжение сдвига τ_0 в коническом донном зазоре было равно среднему напряжению сдвига τ между двумя цилиндрическими поверхностями. Конструкция учитывает вклад каждого объемного элемента при измерении крутящего момента, т. е. обеспечивает наилучшее использование имеющегося образца. Это может быть очень важно в тех случаях, когда объем образца для испытаний составляет всего несколько миллилитров, например при измерениях вязкости крови младенцев. Сравните: для снижения погрешности измерений стандартная измерительная система требует наличия довольно большого "мертвого объема" под ротором. В зависимости от конкретных деталей конструкции двойной конический зазор в измерительной системе Муни–Эварта может внести в общую величину измеряемого крутящего момента вклад, составляющий не более 20%.

5. Конструкция ротора и стакана согласно ISO 3219 и DIN 53019 (см. рис. 31). В этих конструкциях отношения радиусов, длины ротора к радиусу и расстояние между наклонным дном ротора и дном стакана стандартизованы. Стандартизация этих величин означает, что процент погрешности из-за нелинейности скорости сдвига поперек зазора и концевые эффекты сохраняются постоянными как для малых, так и для больших коаксиальных цилиндрических измерительных систем. Измерительные системы типа ISO/DIN появились в результате разумного компромисса между требованиями реологии и предполагаемым применением их для измерения широкого спектра образцов жидкостей. Данные измерительные системы снижают вызывающие беспокойство различия в результатах при проведении испытаний образца одного типа в различных моделях ротационных вискозиметров, представленных на мировом рынке. Эти различия часто могут быть отнесены к различным конструкционным особенностям, используемым производителями вискозиметров.

Отношение $\delta = 1{,}0847$ в измерительных системах ISO/DIN близко к верхнему пределу ранее упомянутой величины δ. При любой возможности, например при отсутствии в испытуемых жидкостях частиц или при наличии очень маленьких частиц, лучше применять измерительные системы, подобные описанным в разделах а–г с δ, близким к 1,00, чем измерительные системы типа ISO/DIN.

! Измерительные системы, представляющие собой ротор в форме диска, погруженный в сосуд неопределенного размера, непригодны для абсолютной вискозиметрии. В этом случае 90% измеренного крутящего момента обусловлено влиянием поверхности верхнего и нижнего торцов диска, и функция скорости сдвига в сосуде, содержащем образец, не может быть рассчитана.

Измерительные системы конус–плоскость. Применение конуса с малым углом α дает наилучшее качество результата испытаний. Измерительные системы конус–плоскость изготавливают в основном с углом конуса α = 0,0174 рад (1°). При этом необходимо учитывать возможность возникновения больших ошибок в результатах измерений в тех случаях, когда контакт между конусом и плоскостью либо плохо установлен, либо не поддерживается стабильным, а также при неконтролируемом изменении температуры образца при высокой скорости сдвига.

3.1.5. Сравнение цилиндрических измерительных систем с системами конус–плоскость

Теоретически при исследовании вязкостных свойств гомогенных ньютоновских и неньютоновских жидкостей с использованием обоих типов измерительных систем можно получить идентичные результаты. Тем не менее между ними имеются некоторые заслуживающие внимания различия, важные для использования в конкретных случаях.

Измерительные системы типа коаксиальных цилиндров. Вообще говоря, трудно ошибиться при выборе измерительной системы типа коаксиальных цилиндров. Эти системы особенно подходят для измерений как при низких, так и при высоких скоростях сдвига, при низких и высоких температурах, для веществ с низкой и высокой вязкостью. Наличие рубашки на внешнем цилиндре, который полностью окружает внутренний цилиндр, обеспечивает хороший контроль температуры образца в процессе измерений. Кольцевой зазор имеет постоянную толщину, испытания могут проводиться с образцами, содержащими частицы, размер которых менее 1/3 величины зазора. В то время как для заполнения некоторых измерительных систем, особенно систем конструкции Муни–Эварта, требуется малое количество образца (всего несколько кубических сантиметров), для всех остальных систем рассматриваемого типа необходимое количество образца составляет от 5 до 50 см^3

Измерительные системы конус–плоскость. Эти измерительные системы часто выбирают в тех случаях, когда затруднена очистка поверхности измерительного узла после проведения испытаний. При необходимости очень большого количества измерений

в день, например при контроле качества дисперсий с высоким содержанием пигмента, очистка стакана и ротора цилиндрической измерительной системы гораздо труднее и требует больше времени, чем очистка легко доступной системы конус–плоскость. В случае резистентных паст, содержащих драгоценные металлы, важно, чтобы почти весь ценный образец мог быть извлечен простым отскабливанием от поверхности конуса и плоскости.

Важным аргументом в пользу выбора этой измерительной системы часто является то, что в данном случае, как правило, количество образца, необходимое для измерений, гораздо меньше того, которое требуется для большинства цилиндрических измерительных систем. Это имеет значение, когда образец либо очень ценный, либо его очень мало, всего несколько капель Из приведенного ниже перечня распространенных измерительных узлов конус–плоскость видно, что для их заполнения часто достаточно всего нескольких капель жидкости. Объем образца зависит от угла конуса и его радиуса (типичными являются углы 0,5, 1,0 и 4,0° и радиусы 10, 17,5 и 30 мм):

Измерительная система	C20/1	C35/1	C60/1	C60/4
Диаметр, мм	10	17,5	30	30
Угол конуса, град	1	1	1	4
Объем, см^3	0,02	0,2	1	4

Измерительные системы конус–плоскость применяются в основном при высоких скоростях сдвига, вплоть до $\dot{\gamma} = 10^4$ с$^{-1}$. Ограничения максимальной скорости сдвига могут быть следствием неправильной посадки, обусловленной геометрией измерительной системы этого типа, эффектом Вайссенберга, нагреванием при интенсивном сдвиговом течении и вторичным течением.

Применение этих измерительных систем позволяет измерять и получать график возрастания вязкости в функции времени или температуры при исследовании таких химических реакций, как отверждение или вулканизация. Если полимер в ходе такой реакции превращается в жесткую твердую массу, очень важно, что для удаления отвержденного образца конус может быть легко отделен от нижней плоскости. По очевидным причинам измерительные системы типа коаксиальных цилиндров не могут быть использованы для исследования отверждаемых термореактивных смол.

Ограничения при использовании измерительных систем конус–плоскость В случае ротора, имеющего коническую форму, размер зазора между конусом и плоскостью изменяется от нуля на вершине конуса до максимального значения на расстоянии R_c от центра. Частицы даже самого малого размера в дисперсиях все же слишком велики по сравнению с величиной зазора вблизи вер-

шины конуса. При использовании измерительного узла конус–плоскость для дисперсий с крупными частицами, такими как пигменты в чернилах для печати или в красках, неизбежно происходит выдавливание этих частиц из области вершины конуса к его краю, когда конус приводится в контакт с плоскостью. Такое радиальное течение наполнителя в измерительном зазоре обусловливает появление довольно существенной осевой силы, особенно в случае образцов с высоким пределом текучести, сопротивляющихся этому выдавливанию. В случае тиксотропных дисперсий, таких как кремы или мази, радиальное выдавливающее течение может привести к некоторому предварительному сдвигу и разрушению тиксотропной структуры. В процессе испытания чернил или красок вторичное течение частиц в радиальном направлении может возникать и накладываться на основной круговой поток, оказывая отрицательное влияние на ламинарный режим течения. Этому способствует также гетерогенность образцов с высоким содержанием наполнителя, которая даже возрастает в процессе испытания. При наличии частиц большего размера применяют конусы с углом выше стандартного значения, вплоть до 0,0532 рад (1 или даже 4°), что приводит к возрастанию отрицательного влияния вторичного течения на результаты испытаний.

Измерительные системы конус–плоскость в большей мере, чем цилиндрические измерительные системы, подвержены влиянию нормальных напряжений, которые возникают в результате упругих реакций вязкоупругих образцов, подвергаемых сдвигу. Эти нормальные напряжения способны вытягивать элементы объема испытуемого образца из углового зазора и поднимать их вверх по внешнему краю конуса. Когда часть образца выдавлена из зазора, происходит расщепление оставшейся массы в середине углового зазора (см. рис. 33, поз. *2*). Это серьезное нарушение режима измерения вязкости. Визуально это нарушение проявляется в виде образования по краю конуса гребня образца, который увеличивается с возрастанием скорости сдвига. Если всмотреться во вращающийся конус, часто можно заметить расщепление слоя образца внутри кольцевого зазора.

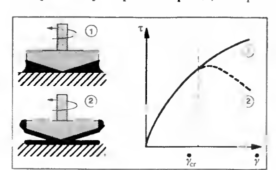


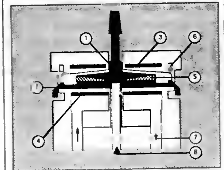
Рис. 33. Испытание вязкого (*1*) и вязкоупругого (*2*) образцов в измерительной системе конус – плоскость

Нарушения, обусловленные нормальными силами, могут быть определены по кривой течения (см. рис. 33, кривая *1*). Непрерывная линия *1* изображает кривую течения чисто вязкой жидкости. Пунктирная кривая *2* показывает, что кривая вязкоупругой жидкости отходит от истинной кривой *1* выше некоторого критического значения скорости сдвига $\dot{\gamma}_{cr}$, достаточного для расщепления слоя образца внутри кольцевого зазора. Очевидно, что не имеет смысла оценивать какие бы то ни было результаты испытаний, проведенных выше критического уровня скорости сдвига.

Особая чувствительность измерительных систем конус–плоскость к нормальным силам, возникающим в вязкоупругих жидкостях, очень часто приводит к тому, что их применение ограничивается измерениями лишь при низких скоростях сдвига, хотя ввиду теоретической возможности достичь с помощью этих измерительных систем высоких скоростей сдвига они кажутся предпочтительными.

Нормальная сила, пропорциональная упругим характеристикам жидкости, может быть измерена посредством соответствующего датчика давления, вмонтированного в нижнюю плоскость.

Точные измерения всегда требуют хорошего контроля температуры. Если заданная температура гораздо выше температуры окружающей среды, необходимо использовать специальную измерительную систему конус–плоскость, которая позволяет осуществить точный температурный контроль обеих частей системы – как плоскости, так и вращающегося конуса. Дополнительно минимизация потерь тепла вдоль оси ротора может быть достигнута, например, применением промежуточного керамического элемента оси. На рис. 34 приведен пример конструкции подобной измерительной системы конус–плоскость, подходящей для испытания расплавов при высоких температурах, в которой как конус, так и плоскость снабжены электрическим подогревом.



1 Конус с керамическим валом
2 Нижняя плоскость
3 Верхний нагреватель
4 Нижний нагреватель
5 Испытуемое вещество в измерительном зазоре
6 Кольцевой зазор для инертного газа
7 Путь прохождения воздуха для охлаждения
8 Датчик температуры

Рис. 34. Высокотемпературная измерительная система ротационного вискозиметра ХААКЕ Реостресс RS100

Но даже при наилучшем тепловом контроле измерительной системы невозможно полностью избежать того, что при испытании образца с высокой вязкостью и при высокой скорости сдвига внутри объема образца вследствие трения будет выделяться значительное количество тепла, которое за тот же период времени невозможно будет удалить теплопередачей через конус и плоскость. Поскольку объем образца, заполняющий эту измерительную систему, мал, а высокий крутящий момент приводит к возрастанию температуры массы выше разумных пределов, результаты таких испытаний теряют смысл. Хорошие измерительные системы конус–плоскость имеют встроенные датчики температуры, которые отслеживают количество теплоты, выделяющееся из-за трения, и дают сигнал к остановке испытания в том случае, когда подъем температуры становится слишком высоким.

Испытуемые образцы, содержащие абразивные частицы, могут вызывать износ, особенно на вершине конуса и в центре пластины. Это должно приводить к изменению размеров очень малого углового зазора и оказывать отрицательное влияние на результаты испытаний. Проблема износа является более серьезной в случае измерительных систем конус–плоскость, чем в системах типа коаксиальных цилиндров.

Можно с уверенностью полагать, что измерительная система конус–плоскость, подверженная некоторым или всем перечисленным выше влияниям, при измерении вязкости образца будет обеспечивать меньшую точность (погрешность ±3%), чем измерительная система типа коаксиальных цилиндров (погрешность ±2%).

Реометры конструируют таким образом, чтобы можно было легко пользоваться множеством взаимозаменяемых измерительных систем типа конус–плоскость или коаксиальных цилиндров, характеризуемых различной площадью активной поверхности. Технически проще сконструировать измерительную систему типа коаксиальных цилиндров с гораздо большей площадью поверхности для испытания низковязких жидкостей, чем адекватную систему типа конус–плоскость.

Все сказанное выше приводит к выводу, что измерительные системы конус–плоскость скорее подходят для исследования жидкостей средней и высокой вязкости, чем низковязких жидкостей.

Измерительные системы типа плоскость–плоскость. Эти системы в какой-то мере альтернативны измерительным системам конус–плоскость. Они требуют несколько большего объема образца, чем системы конус–плоскость с таким же радиусом конуса, но все же их объем составляет малую долю от объема нормальных измерительных систем типа коаксиальных цилиндров. Для них не существует проблемы с образцами, содержащими крупные агрегаты наполнителя. Сдвиговый зазор этих измерительных систем легко наполнять образцом, обладающим высоким пределом текучести, так как при установке конечного размера зазора между пластинами не происходит сколько-нибудь значительного радиального сжимающего течения в образце до начала его испытания.

Если измерительную систему плоскость–плоскость применяют для измерения зависимости вязкости от скорости сдвига у жидкостей, проявляющих отчетливый неньютоновский характер течения, необходимо вводить поправку на эффект Вайссенберга, чтобы проследить за изменением скорости сдвига в зависимости от радиуса плоскости (см. также разд. 9.5.3).

Измерительные системы типа плоскость–плоскость широко применяют в современных CS-реометрах для испытания большинства образцов, обладающих вязкоупругими свойствами. В то время как измерительная система конус–плоскость с малым углом конуса очень подходит для измерения вязкости неньютоновских жидкостей, система плоскость–плоскость с широким измерительным зазором (примерно 2 мм) является идеальной для измерения упругости твердообразных и вязкоупругих жидкостей.

3.2. Капиллярные вискозиметры

3.2.1. Различные модели вискозиметров

В эту группу вискозиметров попадает очень много простых и достаточно сложных приборов, которые сконструированы для измерения вязкостных, а не упругих свойств даже в том случае, если образцы являются вязкоупругими.

Течение жидкости в хорошо сконструированных капиллярных вискозиметрах показано на рис. 2, *в*. Сечение капилляров может быть круглым или плоским (щелевым). Ламинарное течение в капиллярах может быть представлено как телескопическое скольжение набора трубкообразных слоев по отношению друг к другу.

По конструкции и качеству результатов измерения вязкости капиллярные вискозиметры можно разделить на такие, в которых в качестве движущей силы для прохождения жидкости через капилляр применяют переменное давление, и такие, в которых для этой цели используют силу гравитации. Кроме того, капилляры могут быть длинными или короткими и иметь высокое или низкое отношение длины L к диаметру D (рис. 35).

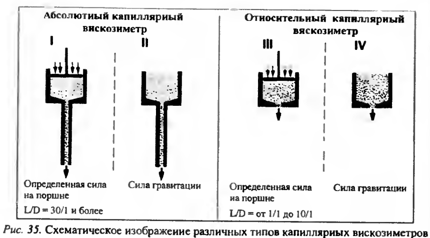


Рис. 35. Схематическое изображение различных типов капиллярных вискозиметров (L – длина, D – диаметр)

3.2.2. Вискозиметры с переменным давлением

Реометр с плоским капилляром. Образец продавливается через щелевой капилляр плунжером, экструдером или другим источником давления с постоянной или программируемой скоростью течения (рис.35, модель I).

Сопротивление течению образца обусловлено перепадом давления между двумя точками – I и II (рис. 36). Датчики давления расположены по длине капилляра на расстоянии ΔL и, как правило, находятся достаточно далеко как от входа в капилляр, так и от выхода из него, чтобы ограничить или даже полностью исключить ошибки входа и выхода, обусловленные упругостью расплава и неламинарностью потока. Два датчика давления, установленные заподлицо на измерительной поверхности фильеры, измеряют перепад давления $\Delta P = P_1 - P_2$. Датчики давления имеют тонкую металлическую диафрагму, которая изгибается под давлением расплава. Механическое отклонение диафрагмы преобразуется в пропорциональный электрический сигнал. Датчики, сконструированные таким образом, чтобы выдерживать высокие давления, имеют относительно толстые диафрагмы, которые дают неудовлетворительное разрешение при измерениях в области низких давлений.

Скорость течения экструдата Q (см^3/мин) задается скоростью поступательного движения плунжера или частотой вращения привода дозирующего насоса. Величину Q можно также рассчитать следующим образом: взвесить экструдат, вытекший из капилляра за определенный промежуток времени, а затем по известным массе и плотности найти скорость течения. Вязкость испытуемых образцов

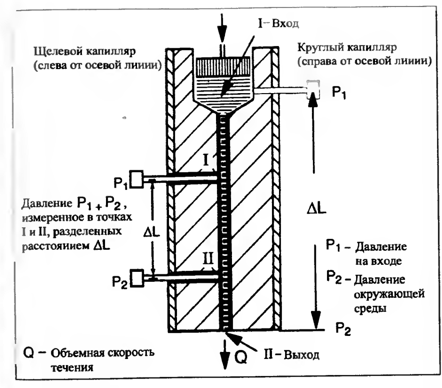


Рис. 36. Схема реологического капилляра

связана с перепадом давления в капилляре и со скоростью течения.

Такая конструкция щелевого канала с соответствующими точками измерения давления позволяет текущему через капилляр образцу достичь установившегося ламинарного течения при подходе к точке I. Тем самым исключается любое влияние входовых эффектов на разность давлений. В точках I и II кинетическая энергия экструдируемой массы одинакова, так что кинетическая энергия, обусловленная эффектами выхода, не влияет на разность давлений на участке капилляра длиной ΔL. При этих условиях и в случае жидкостей с ньютоновским характером течения можно точно рассчитать как напряжения, так и скорости сдвига.

Применение капиллярной экструзии. Капиллярная реометрия применяется главным образом при измерении вязкости расплавов полимеров при средних и высоких скоростях сдвига и температурах, достигающих 500 °С. Использование щелевого капилляра по-

зволяет измерить разность давлений непосредственно в капилляре, как показано на рис. 36 (слева), но это ограничивает предел скорости сдвига значениями, редко превышающими 1000 c^{-1} В случае измерений при скоростях сдвига до 10 000 c^{-1} необходимо использовать круглые капилляры с диаметрами от 1 до 3 мм. При реометрии с круглым капилляром соответствующая разность давлений не может быть определена внутри капилляра. Не существует настолько малых датчиков давления, чтобы они могли быть вмонтированы в небольшие круглые капилляры. В этом случае оценивают разность между давлением в резервуаре при входе в капилляр и окружающим давлением на выходе из фильеры. На измеренную разность давлений оказывают большое влияние так называемые входовые эффекты, обусловленные запасенной упругой энергией в расплаве, подвергнутом сдвигу с высокой скоростью, неламинарным течением в области входа и нестационарными условиями течения, когда течение расплава ускоряется на входе в капилляр малого диаметра.

Чтобы свести к минимуму влияние относительной величины входовых эффектов на измерение разности давлений, применяют капилляры с высоким отношением длины капилляра L к его диаметру D (L/D = 20/1 или даже выше)

Применение поршневых капиллярных реометров в последнее время ограничено относительно простыми измерителями "индексов расплава". Современные капиллярные реометры используют в лабораторных экструдерах, предназначенных для непрерывного плавления и гомогенизации полимеров, которые обеспечивают достаточно высокие давления, чтобы продавить расплав через длинные капилляры малого радиуса. Часто оказывается полезным разместить дозирующий насос между экструдером и каналом капиллярного реометра с целью стабилизации течения расплава через капилляры при высоких давлениях.

В капиллярной реометрии "реометром" как таковым является система "реометр–канал" со средством измерения разности давлений ΔP, пропорциональной напряжению сдвига, и объемного расхода Q, пропорционального скорости сдвига. Для расплавов с известной плотностью при температуре испытания объемный расход Q может быть определен взвешиванием экструдата, вытекшего в единицу времени, на весах, связанных с компьютером (рис. 37).

При испытаниях при высоких скоростях сдвига часть энергии, затраченная на течение образца, переходит в теплоту. Как отмечено выше, в ротационных вискозиметрах это приводит к заметному повышению температуры образца (гораздо выше заданного значения) и, соответственно, к погрешностям при измерении вязкости в том случае, если это повышение температуры не учитывается У капиллярных реометров имеется преимущество по сравнению с ротаци-

онными, которое заключается в том, что бо́льшая часть теплоты сдвигового течения постоянно удаляется из капилляра с экструдируемым образцом, и поэтому теплота не накапливается в реометре.

Расплавы полимеров являются типичными вязкоупругими материалами: повышение скорости сдвига не только создает напряжение сдвига, как обычно, но и приводит к возникновению нормальных напряжений, которые проявляются в разбухании струи, выходящей из фильеры. Это явление называется "разрушением расплава"

Определение скорости сдвига, при которой вышеуказанное явление становится преобладающим, очень важно при оценке способности образцов к переработке. Если необходимы данные только по абсолютной вязкости, можно подобрать такие условия испытаний, которые поддерживают расплав при скорости сдвига, значительно ниже критической, при которой можно сохранять установившееся и ламинарное течение расплава в капилляре. Экструзионная реометрия с круглым капилляром позволяет получить данные об относительной упругости, если измерять с помощью лазерного датчика диаметр разбухшего экструдата на выходе из канала и сравнивать его с диаметром канала.

Так как через капилляр все время протекают все новые элементы объема расплава и время их прохождения между точками измерения давления I и II мало́, нет таких элементов объема образца, которые были бы подвержены деформации сдвига в течение достаточно продолжительного периода времени. Поэтому капиллярные вискозиметры не могут определять переходные процессы, такие как тиксотропное поведение, или давать представление о деградации расплава полимера под влиянием сдвига или температуры.

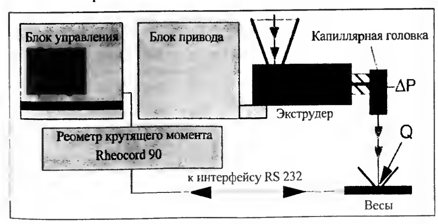


Рис. 37 Схема реометра крутящего момента и экструдера, используемого для автоматической капиллярной реометрии

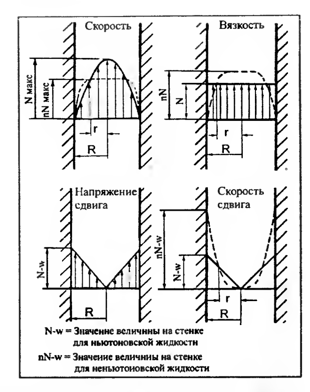


Рис. 38. Профили скорости течения, вязкости, напряжения сдвига и скорости сдвига в капиллярных вискозиметрах

Расчетные уравнения. Скорость сдвига, напряжение сдвига, а также вязкость при работе с капиллярами круглого и щелевого сечения можно рассчитать по соответствующим уравнениям.

Непрерывные линии на рис. 38 обозначают условия течения ньютоновской жидкости (N), а пунктирные – течение неньютоновской жидкости (nN).

Течение в капиллярах круглого сечения, трубах и т.п.

Напряжение сдвига τ.

$$\tau_R = \left(\frac{R}{2\Delta L}\right)\Delta P = C_1\Delta P \text{ [Па]};$$
$$\tau_r = \frac{r}{2\Delta L}\Delta P \text{ [Па]}, \qquad (22)$$

где τ_R – напряжение сдвига на радиусе R, Па; τ_r – напряжение сдвига в точке радиальной координаты r, Па; R – внутренний радиус капилляра, м; r – координата в радиальном направлении, м; ΔL – длина капилляра между точками I и II, м (см. рис. 36); ΔP – перепад давления между точками I и II, м (см. рис. 36); C_1 – инструментальная константа, относящаяся к размерам капилляра $\left(C_1 = \frac{R}{2\Delta L}\right)$.

Скорость сдвига $\dot\gamma$:

$$\dot\gamma_R = \frac{4}{\pi R^3}Q = C_2 Q \text{ [с}^{-1}\text{]};$$
$$\dot\gamma_r = \frac{4}{\pi r^3}Q \text{ [с}^{-1}\text{]}, \qquad (23)$$

где $\dot\gamma_R$ – скорость сдвига на радиусе R, с$^{-1}$; γ_r – скорость сдвига в точке радиальной координаты r, с$^{-1}$; Q – скорость течения, м^3/с; C_2 – инструментальная константа, связанная с размерами капилляра, м$^{-3}$ $\left(C_2 = \frac{4}{\pi r^3}\right)$

Вязкость η.

Вязкость может быть рассчитана по уравнению (2), исходя из известных величин τ и $\dot\gamma$:

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot\gamma_R} = \frac{C_1\Delta P}{C_2 Q} = \frac{\pi R^4}{8\Delta L}\frac{\Delta P}{Q} \text{ [Па·с]};$$
$$\eta = C_3\frac{\Delta P}{Q} \text{ [Па·с]}, \qquad (24)$$

где C_3 – инструментальная константа, полученная комбинацией констант C_1 и C_2, имеет отношение только к размерам капилляра $\left(C_3 = \frac{\pi R^4}{8\Delta L}\right)$

Цель капиллярной вискозиметрии – измерение скорости течения Q при заданном перепаде давления ΔP или измерение ΔP при заданной скорости течения Q. Затем по известной инструментальной константе C_3 можно определить вязкость η. Уравнение (24) известно как уравнение Хагена–Пуазейля, которое применимо только для жидкостей с ньютоновским характером течения. Для них вязкость не зависит от радиуса, т. е. она постоянна по всему диаметру капилляра.

Течение в плоских каналах

Напряжение сдвига:

$$\tau_w = \frac{h}{2\Delta L}\Delta P = C_1\Delta P \text{[Па]}, \qquad (25)$$

где τ_w – напряжение сдвига у стенки, Па, h – толщина щели, м (должна быть очень мала по сравнению с ее шириной); w – ширина щели, м; C_1 – инструментальная константа $\left(C_1 = \frac{h}{2\Delta L}\right)$

Скорость сдвига:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{6}{wh^2} Q = C_2 Q \, [\text{с}^{-1}], \qquad (26)$$

где $\dot{\gamma}_w$ – скорость сдвига у стенки, с^{-1}; C_2 – инструментальная константа $\left(C_2 = \frac{6}{wh^2}\right)$

Вязкость:

$$\eta = \frac{wh^3}{12\Delta L} \frac{\Delta P}{Q} = C_3 \frac{\Delta P}{Q} [\text{Па} \cdot \text{с}], \qquad (27)$$

где C_3 – инструментальная константа, относящаяся к размерам капилляра $\left(C_3 = \frac{wh^3}{12\Delta L}\right)$

Ввиду того что капиллярная реометрия применяется преимущественно для расплавов полимеров или других заметно неньютоновских жидкостей, использование для расчета вязкости уравнения Хагена–Пуазейля без поправок (Бэгли и Вайссенберга–Рабиновича) может привести к ошибкам порядка 20% или даже более. С целью сравнения реологических свойств аналогичных партий продуктов, как и во многих других случаях контроля качества в промышленности, часто достаточно использовать "кажущиеся", нескорректированные данные. Названные поправки рассмотрены отдельно в разд. 9.5.

3.2.3. Вискозиметры, действие которых основано на гравитации

Этот тип вискозиметров (рис. 35, модель II) отличается от модели I, представленной на рис. 35 и 36, тем, что жидкий образец не подвергается высоким переменным давлениям, а движется по капилляру под действием собственного веса. Верхний широкий резервуар капилляра, который ведет ко входу в его узкую часть, заполняют образцом жидкости. Вес столба жидкости выше выходного отверстия капилляра равен потенциальной энергии образца, которая вынуждает жидкость течь через капилляр.

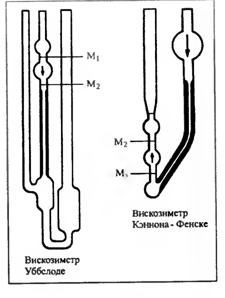


Рис. 39. Два типа правильно сконструированных капиллярных вискозиметров

При измерении вязкости на таком вискозиметре, как вискозиметр Уббелоде (рис. 39), измеряют период времени Δt, необходимый для истечения определенного количества жидкости через капилляр или для прохождения мениска жидкости между двумя отметками – M_1 и M_2. Так как плотность образца является важным параметром, результаты испытаний выражают в единицах кинематической вязкости ν (см. разд. 2.5):

$$\nu = C_4 \Delta t \, [\text{мм}^2/\text{с}], \qquad (28)$$

где Δt – время истечения жидкости, пропорциональное ее вязкости; C_4 – инструментальная константа, связанная с размерами капилляра.

Для измерения вязкости непрозрачных или темных ньютоновских жидкостей предназначен вискозиметр Кэннона–Фенске (рис. 39). В этом случае также измеряют период времени Δt, за который мениск жидкости проходит от отметки M_1 до отметки M_2.

Хорошие капиллярные вискозиметры, такие как Уббелоде или Кэннона–Фенске, имеют достаточно длинный капилляр с малым диаметром. Чтобы минимизировать влияние неламинарности потока, неустановившегося течения образца при входе в капилляр и т. д., которые приводят к погрешностям измерения вязкости, применяют капилляры с отношением длины L к диаметру D, равным $L/D = 30/1$ или более. Вискозиметры типа Уббелоде могут быть автоматизированы с помощью таймеров и принтеров.

! Уровень жидкости выше выходного отверстия капилляра медленно снижается за период времени Δt, что, естественно, приводит к снижению со временем скорости течения Q.

Несмотря на то что скорость течения Q и скорость сдвига связаны линейно, как это видно из уравнения (23), каждая из них не должна зависеть от времени, поэтому постепенное изменение скорости течения означает также и непостоянную скорость сдвига

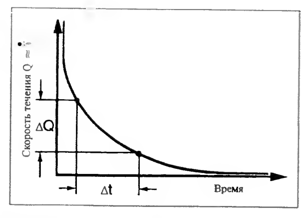


Рис. 40. Вискозиметр, действующий под влиянием гравитации; имеет нелинейную зависимость скорости течения жидкости *Q* от времени

за этот же временной интервал (рис. 40) В результате этого кинематическая вязкость ν, измеренная в капиллярном вискозиметре гравитационного типа, связана не с какой-либо определенной скоростью сдвига, а с более или менее широкой областью скоростей сдвига. Это несущественно для образцов, вязкость которых не зависит от скорости сдвига, т. е. для ньютоновских жидкостей, но такая неопределенность величины скорости сдвига исключает применение капиллярных вискозиметров, использующих силу тяжести, для жидкостей, поведение которых значительно отклоняется от ньютоновского в диапазоне скоростей сдвига, реализуемом на этих вискозиметрах

Заключение. Правильно сконструированные капиллярные вискозиметры, в которых измерения вязкости основаны на силе тяжести, являются превосходными абсолютными вискозиметрами для ньютоновских жидкостей низкой или средней вязкости. Для измерения вязкости таких образцов, как вода, растворители или напитки, вискозиметры Уббелоде несомненно далеко превосходят по точности даже самые усовершенствованные ротационные вискозиметры (реометры).

3.2.4. Измерители индекса расплава

Эти относительно простые капиллярные вискозиметры (рис. 35, модель III) используют главным образом для качественной оценки вязкости расплавов полимеров

Полимер расплавляют в цилиндрическом резервуаре, а затем продавливают (экструдируют) через выходное отверстие посредством плунжера, нагруженного одной или несколькими гирями (рис. 41).

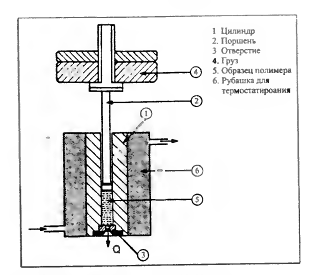


Рис. 41. Схема прибора для измерения индекса расплава

В данном случае выходным каналом служит короткий капилляр (отношение *L/D* ≤ 10/1). Длины этого капилляра недостаточно для того, чтобы обеспечить граничные условия установившегося и ламинарного течения между входом и выходом из капилляра Для преодоления турбулентности на входе в капиляр и для увеличения скорости течения образца на выходе системе сообщают соразмерное количество потенциальной энергии (в данном случае – путем приложения нагрузки на плунжер). Также необходимо учитывать эффекты выхода, ввиду того что экструдат, покидая капилляр, уносит с собой кинетическую энергию, которой он не обладал до входа в него.

Вязкость определяют, измеряя объем экструдированного через капилляр образца за определенный период времени Δ*t*.

Результаты испытаний расплавов полимеров, полученные на измерителях индекса расплава, могут иметь отклонения в пределах 30% от точных, истинных величин, полученных с использованием капиллярных вискозиметров с высоким отношением *L/D*, подобных тем, которые представлены на рис. 36.

Измерители индекса расплава обычно используют для неньютоновских расплавов полимеров для определения возможности их переработки на производственном оборудовании. Однако скорости сдвига в измерителях индекса расплава на несколько порядков ниже, чем те, которые встречаются на практике, т. е. в экструзионных насадках или в литниках литьевых машин Никогда не следует измерять вязкость при низких скоростях сдвига, а затем экстраполи-

ровать ее до высоких скоростей сдвига, если образцы, подобные расплавам полимеров, проявляют значительное отклонение от ньютоновского характера течения.

Ввиду низкой цены измерители индекса расплава все еще широко распространены в промышленности и применяются для испытания полимеров с относительно простым поведением в процессе переработки (таких как полиэтилен или полистирол), но они теряют популярность в лабораториях тех компаний, которые хотят добиться высокого уровня контроля качества сырья и компонентов

При применении измерителей индекса расплава возникает еще одна проблема. Плавление гранулированных полимеров в статических условиях происходит в течение 5 или 10 мин, причем теплопередача осуществляется только от нагретой стенки рабочего цилиндра. Поэтому еще до начала проведения испытаний может начаться химическое разложение полимера. При проведении экструзии до наступления полного плавления полимера или при попадании в расплав воздуха также можно ожидать некорректных результатов испытаний. Этого не происходит в современных капиллярных реометрах, снабженных одно- или двухчервячным экструдером для плавления и гомогенизации полимеров и их смесей, которые позволяют получить расплав с гораздо более высокой степенью гомогенности за тот период времени, который требуется для определения индекса расплава.

3.2.5. *Вискозиметры с отверстием*

В принципе эти вискозиметры являются вискозиметрами с круглым капилляром, в которых жидкость протекает под действием силы тяжести и которые могут быть использованы для измерения вязкости ньютоновских жидкостей (рис. 35, модель IV). Очень много лет их применяли в лакокрасочной промышленности для жидких красок, которые являются существенно неньютоновскими, тиксотропными, а лучшие из них обладают и небольшим пределом текучести. Более негодным средством оценки вязкости красок, чем вискозиметр с отверстием, может быть только перемешивание их палочкой.

Рассматриваемые вискозиметры с отверстием (рис. 42), например воронка Форда, не являются хорошими вискозиметрами даже для ньютоновской жидкости. Их характерной чертой является наличие очень коротких капилляров, которые иногда представляют собой простое отверстие в донышке резервуара для жидкости. Влияние длины капилляра на результаты испытаний имеет очень большое значение. Зависящая от размера капилляра разность давлений $P_1 - P_2$ как доля от общей разности давлений $P_1 - P_3$ расходуется на ускорение элементов объема, течение через отверстие и преодоление турбулентности на входе в капилляр. Только когда $P_2 - P_3$ больше, чем $P_1 - P_2$, т. е. когда отношение L/D равно 40/1 или более,

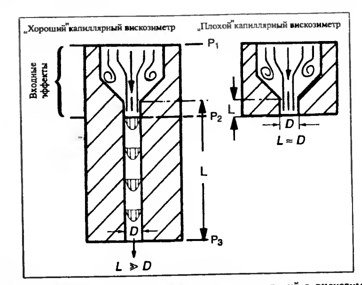


Рис 42 Влияние длины капилляра на результаты измерений в вискозиметрах с отверстием

отрицательное влияние входовых возмущений становится минимальным, что позволяет получить истинные значения вязкости. Простые вискозиметры с отверстием имеют перепад давлений $P_1 - P_2$. Это значит, что они измеряют только входовые эффекты, которые почему-то связывают с вязкостью. Результаты такого испытания могут быть использованы только для классификации, например, ряда масел, производимой путем сравнения с одним образцом, принятым за основной.

Модели, подобные мензуркам Энглера, Сейболта или Редвуда, являются типичными инструментами такого рода. На рис. 43 приведена схема воронки Форда или DIN.

Результаты измерений во всех этих воронках и мензурках чрезвычайно подвержены ошибкам, связанным с эффектами на входе и выходе. Хотя мензурка Энглера является относительно хорошей (в ней отношение $L/D = 10/1$), но даже в ней 3/4 перепада

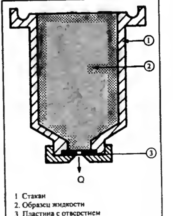


Рис. 43. Схема простого вискозиметра с отверстием (капилляром нулевой длины)

давления внутри жидкости расходуется на ускорение движения элементов объема жидкости и только лишь 1/4 связана с вязким течением. В принципе мензурку Энглера используют для сравнения вязкости незнакомой жидкости с вязкостью воды при 20 °С. В случае образца ньютоновской жидкости с вязкостью в 10 раз выше вязкости воды скорость истечения в вискозиметре Уббелоде упала бы в 10 раз, тогда как в аппарате Энглера она снижается только вдвое по сравнению с соответствующими скоростями истечения воды. Это дает представление о величине ошибки измерений с помощью мензурки Энглера.

С реологической точки зрения вискозиметры с отверстием являются совершенно “убогими”. Даже для ньютоновских жидкостей невозможно найти разумные корреляции полученных результатов с данными абсолютной вискозиметрии.

3.3. Вискозиметр с падающим шаром

Общеизвестным вискозиметром этого типа является вискозиметр Хепплера (рис. 44), изобретенный в 30-х годах и названный именем изобретателя. Это простой, но тем не менее очень точный вискозиметр для измерения вязкости прозрачных систем в диапазоне от газов до жидкостей с низкой или средней вязкостью. Даже сегодня этот вискозиметр используется в промышленности и в исследовательской работе, особенно при измерении низковязких ньютоновских жидкостей, таких как напитки или плазма крови человека. Изменяя диаметр и/или плотность паров, можно варьировать рабочий

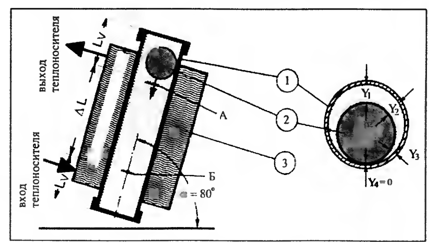


Рис. 44. Поперечное сечение вискозиметра с падающим шаром

диапазон измерений этого вискозиметра. Стандартный объем образца жидкости для испытания составляет приблизительно 40 мл.

Образец (почти всегда это жидкость) помещают в стеклянную измерительную трубку *1*, окруженную рубашкой *3* для обеспечения точного контроля температуры с помощью циркуляционного термостата. При проведении измерений трубку располагают с наклоном в 10° по отношению к вертикали. На ней нанесены две кольцевые метки А и В на расстоянии 100 мм друг от друга. Шару *2* дают возможность катиться по стенке трубки сквозь жидкий образец. При движении от исходного положения в начале трубки (скорость $v = 0$) шар сначала ускоряет движение на участке L_v, а затем приобретает постоянную скорость движения, т. е. движется равномерно. При этом реализуется установившееся сдвиговое течение жидкости в серпообразном зазоре вокруг шара. Измеряют время Δt, необходимое для того, чтобы шар прошел расстояние между двумя кольцевыми метками А и В. Измеренную величину Δt используют для расчета вязкости в абсолютных единицах мПа · с. Этот прибор калибруется с помощью ньютоновских жидкостей с известной вязкостью.

Вязкость рассчитывают по уравнению

$$\eta = k(\rho_1 - \rho_2)\Delta t \, [\text{мПа} \cdot \text{с}], \qquad (29)$$

где k – калнбровочный коэффнцнент прнбора, мПа · см³/г; ρ_1 – плотность шара, г/см³; ρ_2 – плотность образца жидкостн, г/см³; Δt – промежуток временн, необходнмый для того, чтобы шар прошел расстоянне ΔL, с.

Чтобы решить вопрос о том, насколько успешно данный прибор может быть применен как для ньютоновских, так и для неньютоновских жидкостей, имеет смысл подробнее рассмотреть сечение трубки и шара, в частности серпообразный зазор, через который проходит жидкость.

Наклон трубки в 10° дает гарантию того, что шар всегда касается только одной ее стороны. Размер зазора изменяется вдоль окружности сечения шара от y до y_4. Поскольку скорость сдвига связана с отношением скорости течения к величине зазора, то очевидно, что постоянная скорость сдвига по всему серпообразному зазору недостижима. Когда шар падает и жидкость обтекает его, единой скорости сдвига в зазоре не существует, а имеет место широкий набор этих скоростей.

Вискозиметр с падающим шаром с большим успехом может быть использован для жидкостей, поведение которых не зависит от скорости сдвига, т. е. *только для ньютоновских жидкостей.* Неопределенные условия течения в серповидном зазоре не дают воз-

можности использовать вискозиметр с падающим шаром для измерения вязкости неньютоновских жидкостей, для которых любая величина вязкости является неопределенной, если она не связана с соответствующей скоростью сдвига.

В усовершенствованной модели вискозиметра с падающим шаром в качестве трубки для падающего шара используют медицинский шприц и стальные шары с гальваническим золотым покрытием. Необходимый объем образца жидкости для измерений составляет всего лишь 0,3 см^3. Магнит, который вращается с постоянной скоростью и проходит позади шприца, поднимает шар два раза в минуту. Когда магнит, поворачиваясь, удаляется от шара и не воздействует на него, шар свободно падает в жидкости. При этом шар проходит мимо двух светодиодных переключателей, с помощью которых его скорость может быть измерена в виде цифрового сигнала, определяющего интервал времени Δt. Каждые 30 с магнит возвращается. Он поднимает шар, а затем на жидкокристаллическом дисплее высвечивается значение нового интервала времени падения шара вместо старого. В принципе, такие циклы могут повторяться бесконечно, и эти определения проводят по крайней мере до тех пор, пока не будет достигнуто постоянное значение времени падения шара. Этот миниатюрный вискозиметр с падающим шаром (микровискозиметр ХААКЕ), связанный с компьютером, позволяет проверить единообразие результатов испытаний во времени и выдать протокол испытаний в виде таблицы (например, вязкости плазмы крови пациента) и среднее стандартное отклонение экспериментальных точек.

Вискозиметр с вытягиванием шара (Viscobalance ХААКЕ) как вариант вискозиметра с падающим шаром. Шар, присоединенный к стержню, вытаскивают из жидкости, находящейся в измерительной трубке. Этот вискозиметр определяет вязкость также путем измерения интервала времени Δt, необходимого для того, чтобы шар прошел расстояние между двумя кольцевыми метками A и B на измерительной трубке.

Такую модификацию вискозиметра с падающим шаром используют специально для измерения вязкости непрозрачных или высоковязких жидкостей даже при высоких температурах, однако ограничения, связанные с требованиями ньютоновского поведения образца при его течении, и в этом случае остаются в силе. Поскольку очистка этого прибора после проведения испытаний особенно трудоемка, имеет смысл применить для таких измерений ротационный вискозиметр с узлом конус–плоскость.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ

4.1. Цель измерения упругости

Во введении говорилось о том, что в зависимости от характеристического времени λ и продолжительности процесса течения t материалы могут вести себя как твердые тела или как жидкости. Тот или другой тип поведения определяется высоким или низким значением числа Деборы. Вязкость и упругость являются двумя сторонами способности материала реагировать на приложенное напряжение.

Если мы рассмотрим обычные процессы, например, такие, как нанесение покрытий, перемешивание продуктов питания, жевательной резинки, формование расплавов полимеров в насадке экструдера или быстрое заполнение форм в термопластавтоматах (впрыск расплава в форму при литье под давлением), то увидим, что в этих условиях многие жидкости являются действительно вязкоупругими, т. е. они проявляют как вязкие, так и упругие свойства. В некоторых процессах преобладает фактор упругого поведения, что препятствует повышению производительности, тогда как в других процессах, таких как седиментация наполнителя в суспензиях с непрерывной высоковязкой фазой, наибольшая сдвиговая вязкость должна быть определяющим фактором.

Знание вязкоупругой реакции партии используемых или перерабатываемых жидкостей в условиях испытаний, близких к технологическому процессу, очень важно при организации контроля качества: являются ли эти жидкости скорее вязкими, чем упругими, или наоборот?

Исследования полимеров прояснили молекулярную структуру многих типов полимерных расплавов и влияние изменений этой структуры на реологическое поведение расплавов при стационарных или динамических испытаниях. Эти знания могут быть полезны для выявления особенностей молекулярной структуры новых полимерных расплавов по результатам реологических испытаний.

Придавая особое значение определению упругих свойств жидкости, в то же время не пренебрегая и вязкостными свойствами, исследователи получают ясное представление о молекулярной структуре, после чего имеют возможность модифицировать ее в соответствии с требованиями практического применения. В этом отношении исследования реологических характеристик на современных реометрах могут хорошо сочетаться с другими методами, например с гельпроникающей хроматографией (ГПХ). При этом следует отметить, что реология по сравнению, например, с ГПХ требует меньше времени для получения важных результатов.

4.2. Факторы, обусловливающие вязкоупругость жидкости

А. В расплавах или в растворах длинноцепные молекулы полимеров образуют петли и хаотическим образом перепутываются между собой. У большинства термопластичных полимеров главную цепь молекулы образуют атомы углерода. Определенные длина химических связей и углы между ними придают такой цепной молекуле хаотическую зигзагообразную форму. В состоянии покоя макромолекулы характеризуются энергетическим минимумом. При деформировании молекулы или, по крайней мере, их сегменты растягиваются в направлении приложенной силы. Растяжение деформирует углы между связями и повышает энергетический потенциал молекулы. При снятии деформирующей снлы молекулы релаксируют, возвращаются к той первоначальной форме, которая была у них до растяжения, т. е. к состоянию энергетического минимума. В научной литературе представлено достаточно много молекулярных моделей для объяснения линейной и нелинейной вязкоупругости, которые мы не можем обсуднть здесь подробно. Одной из них является модель спиралей и бусинок Рауза – Зимма. Предполагают, что бусинки моделируют центры трения в жидкости – вязкую компоненту, тогда как спирали, соединяющие бусинки, – межмолекулярное упругое поведение (рис. 45). В состоянии растяжения спирали могут временно поглощать и запасать часть энергни деформации.

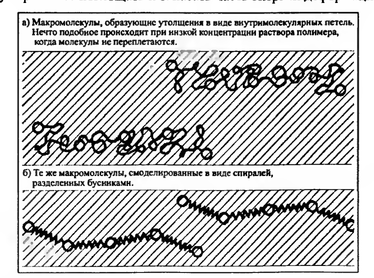


Рис. 45. Модель вязкоупругой жидкостн Рауза – Зимма (с использованием спиралей и бусинок)

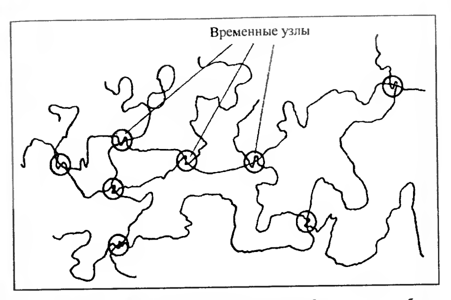


Рис. 46. Переплетение и перепутывание макромолекул, обусловливающие образование временных (флуктуационных) межмолекулярных узлов

Б. В разбавленных растворах длинноцепные молекулы полимеров не взаимодействуют друг с другом, но при увеличении концентрации раствора миллионы подобных молекул переплетаются и перепутываются, что приводит к межмолекулярному взаимодействию (рис. 46). Случайные точки пересечення, образованные в местах перепутывання, создают сетчатую структуру с более или менее крупными молекулярными сегментами в качестве соединительных элементов.

При резком приложении значительных сдвиговых снл жидкость вначале будет проявлять твердообразное сопротивление, деформируясь в пределах сетчатой структуры. На следующем этапе соединяющие сегменты будут упруго растягиваться и, наконец, молекулы начнут распутываться, ориентироваться и необратимо течь одна относительно другой в направлении силы сдвига. Такая модель полимерной жидкости делает понятным ее вязкое и упругое поведение, а также вводит фактор времени и объясняет, почему в начале процесса деформирования жидкость проявляет в основном упругие свойства и только позже – вязкостные свойства.

Следует иметь в виду и другое обстоятельство. При действии малых сил молекулы имеют достаточно времени для того, чтобы высвободиться из переплетений и медленно течь одна за другой. При этом состояние энергетического минимума молекул или их сегментов может сохраниться, так как при любом частичном растя-

жении спиральный фрагмент молекулы может успеть отрелаксировать одновременно с общим течением всей массы. При малой скорости деформации полимерные жидкости являются преимущественно вязкими, и эластичность явно не проявляется. При высоких скоростях сдвига все бóльшая часть энергии деформации поглощается упругой внутри- и межмолекулярной деформацией, поскольку всей массе макромолекул не предоставлено достаточно времени для вязкого течения. Вместе с упругой деформацией запасается также та часть энергии деформации, которая затем возвращается во время фазы запаздывания/релаксации. Такое частичное сжатие молекул и приводит к микротечению в направлении, противоположном основному течению. Деформация и восстановление являются зависящими от времени (переходными) процессами, которые детально будут рассмотрены в следующих разделах.

В. Другим примером вязкоупругой жидкости является кровь человека, которая в целом представляет собой дисперсию упругих корпускулярных клеток, главным образом эритроцитов (красных кровяных телец) в почти ньютоновской жидкости–плазме. Эритроциты, форма которых напоминает монету, в крупных кровеносных сосудах, в которых кровь течет медленно (т. е. при низкой скорости сдвига), образуют большие агрегаты (похожие на стопки или валики из множества монет – рулексы, которые даже могут ветвиться), что приводит к увеличению вязкости крови. При увеличении скорости течения в мелких кровеносных сосудах рулексы разрушаются вплоть до индивидуальных эритроцитов, диаметр которых составляет примерно 8 мкм. Это приводит к резкому падению вязкости крови.

На рис. 47, *а* показано резкое возрастание вязкости крови при скорости сдвига, близкой к 1 c^{-1}. На рис. 47, *б* та же зависимость приведена в двойных логарифмических координатах, чтобы отчетливее показать характер течения при низких скоростях сдвига, когда вязкость может возрасти в 100 раз при изменении скорости сдвига на четыре десятичных порядка. На рис. 47, *в* схематически показан постоянный цикл перехода красных кровяных телец от состояния агрегированных кластеров в крупных кровеносных сосудах к единичным деформированным клеткам в малых капиллярах на пути крови из артериальной в венозную систему кровообращения.

Поскольку диаметр капилляров, которые обеспечивают связь между артериями и венами, составляет только 3 мкм, красные кровяные тельца способны упруго деформироваться в них до тех пор, пока не приобретут форму наперстка, диаметр которого позволяет пройти через капилляр с зазором 3 мкм. Как только эти "наперстки" вновь попадают в вену с большим диаметром, они возвращаются к своей первоначальной форме плоской монеты. Такая способность к обратимой деформации – упругость – при высокой скорости корпускулярных клеток крови и их способности агрегироваться при низких скоростях придает крови необычное вязкоупругое поведение. Без этого было бы невозможно существование людей и других млекопитающих, метаболизм клеток тела которых зависит от циркуляции крови.

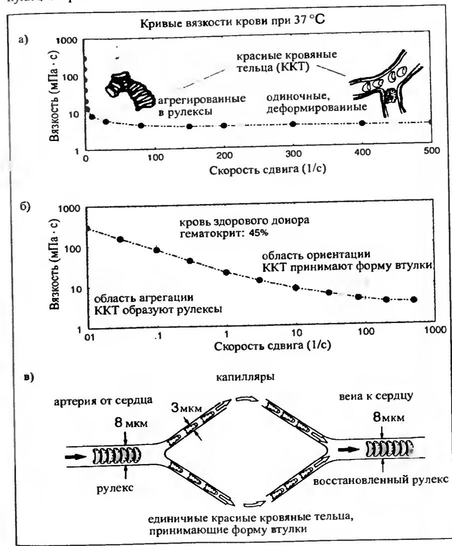


Рис. 47. Влияние агрегации и упругой деформации красных кровяных телец (ККТ) на вязкость крови (пояснения в тексте)

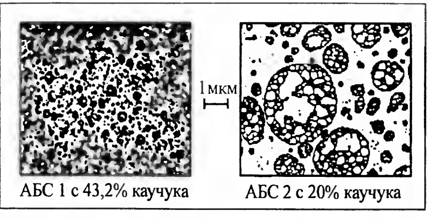


Рис 48. Фотографии микротомных срезов образцов смесей АБС

Г. Отчетливые упругие свойства характерны для полимерных смесей, таких как смесь натурального каучука NR и синтетического каучука SBR1500, существенно различающихся по физическим и химическим свойствам. Полимерные смеси никогда не являются гомогенными растворами, такими как "сахар в чае", но всегда представляют собой дисперсию корпускулярных объемных элементов полимера с более высокой молекулярной массой в непрерывной фазе другого полимера с более низкой вязкостью*.

Увеличенные фотографии срезов (рис. 48) типичной смеси полимеров показывают, что она представляет собой более или менее гетерогенную дисперсию элементов объема бутадиенового каучука (черный цвет) в непрерывной фазе АВС.

Дисперсии должны быть гомогенны, насколько это возможно, но прочный и высокоэластичный натуральный каучук трудно разрушить и диспергировать в значительно менее вязкой среде. Такую смесь каучука можно сравнить с гороховым супом, в котором множество целых горошин плавают в жидкости. Этот суп можно перемешивать ложкой вечно, не раздавливая горошин, потому что они будут ускользать от ложки, "уплывая" в сторону. Смешивание каучуков в больших закрытых резиносмесителях часто приводит к снижению молекулярной массы низковязкой непрерывной фазы под действием механического сдвига, в то время как отдельные диспергированные частицы натурального каучука остаются почти

* Действительно, низкомолекулярный компонент может быть матрицей для высокомолекулярного компонента до концентраций, превышающих 50% (об.). Однако существуют и эмульсии, в которых высокомолекулярный компонент является матрицей. Кстати, сдвиг существенно влияет на морфологию и фазовый состав смеси – *Прим. ред. перевода*

не тронутыми. В процессе смешения эти вязкие и упругие частицы просто вытягиваются, попадая в зазор между ротором и стенкой смесителя, а после прохождения зазора быстро восстанавливают свою первоначальную форму.

Способность к смешению важна не только для этих двух главных полимерных компонентов, но в еще большей степени–для таких дополнительных компонентов, как сера, сажа или замасливатели, которые при неправильном процессе смешения оставались бы в непрерывной фазе. Неоднородность такой полимерной композиции сильно влияет на свойства конечного продукта вулканизации, например резиновой шины. "Замороженные" упругие напряжения в полимерных смесях релаксируют (запаздывают) во времени, составляющем по крайней мере минуты, а чаще – часы, потому что этот процесс требует микротечения вытянутых молекул или диспергированных объемных элементов, которое преодолевает сопротивление окружающей непрерывной фазы с вязкостью, близкой наибольшей ньютоновской.

Этот пример ясно показывает, как вязкоупругое поведение дисперсий или смесей влияет на их пригодность к переработке и на качество конечного продукта. Только измерения как вязкости, так и упругости сырых каучуков и их смесей в условиях, близких к производственным (с изменением интенсивности и времени сдвига), могут дать возможность охарактеризовать эти высокоэластичные массы, реологически оценить их дисперсионную однородность и найти оптимальные условия переработки.

4.3. Измерение вязкоупругости

Рассмотрим на примерах типичных вязкоупругих жидкостей вопрос о том, как лучше всего оценить в их реологическом поведении соотношение таких характеристик, как вязкость и упругость. Начнем с двух явлений, вызываемых упругостью, которые могут быть использованы для этого.

4.3.1. Эффект Вайссенберга

Общее описание этого явления. На рис. 11 было показано различие в поведении ньютоновской и вязкоупругой жидкостей при их перемешивании ротором в емкости. В то время как ньютоновская жидкость в результате действия центробежных сил отбрасывается наружу и вверх по стенкам стакана, вязкоупругая жидкость поднимается по валу ротора, преодолевая силу тяжести. Это явление можно увидеть во время перемешивания муки с водой при изготовлении теста.

Использованная выше модель вязкоупругой жидкости поможет нам понять причину подъема жидкости по валу ротора (рис. 49).

Постоянное вращение ротора создает в жидкости концентрические слои, линейная скорость которых повышается от внутренних слоев к наружным. В пределах этих слоев молекулы распутываются и ориентируются в направлении того слоя, в котором они находятся, и поскольку жидкость вязкоупругая, можно допустить, что молекулы во внешних слоях будут находиться в более растянутом состоянии, чем те, которые находятся ближе к ротору. Высокая степень растяжения также означает более высокое энергетическое состояние, из которого молекулы стремятся выйти. Имеется одна возможность выхода для таких растянутых молекул – это движение по направлению к оси ротора. Если все молекулы перемещаются к оси ротора, то здесь создается "теснота". и остается только один путь выхода – вверх.

Таким образом, вращение обусловливает не только напряжение сдвига вдоль концентрических слоев, но также и дополнительное, нормальное напряжение, которое действует перпендикулярно вектору напряжения сдвига. Это нормальное напряжение заставляет вязкоупругие жидкости подниматься вверх по вращающимся валам и создает нормальную силу, стремящуюся разъединить конус и плоскость или две параллельные плоскости в ротационных реометрах. На рис. 50 изображен хорошо известный феномен (при перемешивании муки с водой) – поднятие теста по валам смесителя.

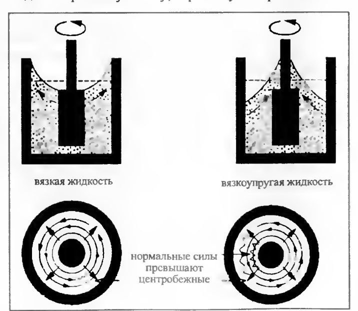


Рис. 49 Упругие молекулы, растянутые во внешних слоях, пытаются устремиться по направлению к низкоэнергетическому уровню

Вязкоупругость жидкости, испытываемой в измерительной системе конус–плоскость, подобным же образом обусловливает нормальную силу, которая с увеличением скорости вращения извлекает жидкость из зазора и выталкивает ее на внешний обод конуса, в результате чего слой жидкого образца в измерительном зазоре расщепляется. На этом испытание следует прекратить, так как последующие измерения лишены физического смысла. Профессор Вайссенберг обнаружил это явление, обусловленное упругостью, которое впоследствии и было названо его именем. При создании реогониометра куэттовского типа Вайссенберг в дополнение к датчику напряжения сдвига сконструировал датчик для измерения нормального напряжения. В этом случае вал ротора расположен на одной оси с измерительной пружиной, отклонение которой является мерой осевой силы F_n, пропорциональной нормальному напряжению N, создаваемому вязкоупругой жидкостью.

Сегодня на мировом рынке имеется значительное количество конкурирующих реометров типа Серле или Куэтта, которые до сих пор используют этот принцип измерения нормальных напряжений. В реометрах типа Куэтта верхняя ось системы конус–плоскость покоится на детекторе нормальных напряжений (рис. 50, схема слева). В реометрах типа Серле подходящий датчик давления может быть вмонтирован в нижнюю стационарную плоскость (рис. 50, схема

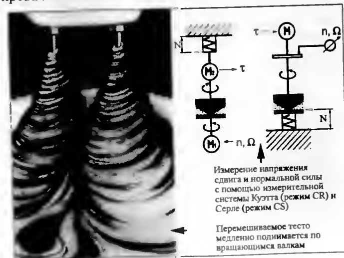


Рис. 50. Методы измерения напряжения сдвига τ и нормальной силы N

справа). Детектор нормальной силы должен быть очень жестким, чтобы предотвратить осевое смещение "пружины" и расширение размера зазора между конусом и плоскостью, которое привело бы к ошибкам измерений. Это особенно опасно при использовании конусов с малыми углами. В усовершенствованных реометрах используют компенсационные методы для поддержания постоянной величины зазора, которая не зависит от нормальной силы.

Необходимость анализа упругого поведения многих жидкостей, таких как растворы полимеров или расплавы адгезивов, вызвала большой интерес к измерениям нормальных напряжений. Но при этом важно осознать одно обстоятельство, а именно: упругость, которую собираются измерить, неминуемо вызовет расщепление слоя образца, подвергаемого сдвигу в узле конус–плоскость (см. рис. 33). Это явление, называемое "эффектом Вайссенберга", ограничивает применение измерительных узлов ротационных вискозиметров типа конус–плоскость и плоскость–плоскость для реологических испытаний, вязкоупругих жидкостей относительно низкими значениями скоростей сдвига, редко превышающими 100–200 c^{-1}. Скоростей сдвига, которые реализуются, например, при капиллярной реометрии, обычно не достигают.

! **Систему конус–плоскость можно с успехом использовать для** измерения вязкости неупругих жидкостей до скоростей сдвига порядка 10 000 c^{-1} в том случае, если решить проблему тепловыделения при сдвиге.

Природа нормальных напряжений и разности нормальных напряжений. Сила, действующая на тело, деформирует его. При этом общее напряжение в любом кубическом элементе, выделенном в объеме этого тела, может быть разложено на девять компонент, как показано на рис. 51.

Для любой из граней куба можно определить нормальные напряжения, которые действуют перпендикулярно плоскости, и напряжения сдвига, которые действуют тангенциально.

Принято обозначать компоненты напряжения как τ_{ij}, где первый индекс (i) относится к плоскости, на которую действует напряжение, а второй индекс (j) указывает направление компоненты напряжения. Например, i-плоскость есть плоскость, для которой нормальное напряжение действует в i-направлении.

Компоненту напряжения считают положительной, если она действует в направлении координатной оси. Все напряжения могут быть скомбинированы в тензор наряжений:

$$\tau = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix}.$$

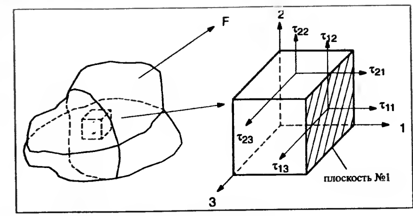


Рис. 51. Напряжения в кубическом элементе объема

Данный тензор можно упростить:

а) $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, после чего остается 6 независимых компонент напряжения;

б) в случае несжимаемой жидкости абсолютные величины трех нормальных напряжений не влияют на ее деформацию. Деформация зависит только от разности между нормальными напряжениями и изотропным давлением или, что то же самое, от разности между тремя нормальными напряжениями.

Когда используют разность нормальных напряжений, то для полного описания влияния всех трех нормальных напряжений на деформацию необходимо учитывать только две разности.

В общем случае деформации несжимаемой жидкости напряженное состояние полностью описывается только тремя сдвиговыми напряжениями:

$$\tau_{12} = \tau_{21};\ \tau_{13} = \tau_{31};\ \tau_{23} = \tau_{32}$$

– и двумя разностями нормальных напряжений:

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22},\ \ N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}.$$

В особом случае идеального сдвигового течения, к которому приближаются условия в измерительных системах типа конус–плоскость, плоскость–плоскость, коаксиальных цилиндров, сдвиговая деформация прикладывается таким образом, что τ_{13} и τ_{23} равны нулю. В таком случае общее напряженное состояние в жидкости описывается следующим образом:

τ_{12} – напряжение сдвига;

$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ – "первая разность нормальных напряжений";

$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$ – "вторая разность нормальных напряжений".

Здесь N_1 – осевое давление относительно конуса и плиты, N_2 обусловлено изменением давления в зазоре вдоль радиуса.

Чтобы описать свойства жидкости в зависимости от скорости деформации (в случае сдвигового течения – в зависимости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$), необходимы только три следующие функции:
вязкость

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau_{12}/\dot{\gamma}; \quad (30)$$

коэффициент первой разности нормальных напряжений

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = (\tau_{11} - \tau_{22})/\dot{\gamma}^2 = N_1/\dot{\gamma}^2; \quad (31)$$

коэффициент второй разности нормальных напряжений

$$\psi_2(\dot{\gamma}) = (\tau_{22} - \tau_{33})/\dot{\gamma}^2 = N_2/\dot{\gamma}^2. \quad (32)$$

Для жидкости, проявляющей ньютоновский характер течения, как $\psi_1(\dot{\gamma})$, так и $\psi_2(\dot{\gamma})$ равны нулю. Поэтому с реологической точки зрения такая жидкость при идеальном сдвиговом течении полностью описывается вязкостью η = const.

Измерение разности нормальных напряжений.

Измерительные системы конус–плоскость. Разность нормальных напряжений N_1 может быть определена измерением нормальной силы F_n, которая стремится разделить конус и плоскость при испытаниях вязкоупругих жидкостей со скоростью сдвига $\dot{\gamma} = \Omega/\alpha$:

$$N_1 = \frac{2F_n}{\pi R^2} \text{ [Па]},$$

где F_n – нормальная сила, действующая на конус в осевом направлении, Н; R – внешний радиус конуса, м; Ω – угловая скорость, рад/с; α – угол конуса, рад.

Измерительные системы плоскость–плоскость. С помощью измерительной системы в виде двух параллельных плоскостей измеряют разность между двумя разностями нормальных напряжений:

$$N_1 - N_2 = \frac{2F_n}{\pi R^2}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{d\ln F_n}{d\ln \dot{\gamma}_R}\right), \quad (33)$$

где $\dot{\gamma}_R = \Omega R/h$ – скорость сдвига; h – расстояние между плоскостями; R – внешний радиус плоскости; F_n – нормальная сила, действующая на плоскость в осевом направлении.

Разность $N_1 - N_2$ относится к скорости сдвига $\dot{\gamma}_R$ на внешнем радиусе плоскости. Если для измерения N_1 используют измерительную систему конус–плоскость, а для измерения (N_1–N_2) – систему плоскость–плоскость, то в каждом случае применяют одну и ту же

величину $\dot{\gamma}_R$, и тогда можно рассчитать N_2, комбинируя оба результата измерений.

Вторая разность нормальных напряжений N_2 в общем случае очень мала по сравнению с N_1. Считается, что она имеет отрицательную величину. Измерение N_2 требует весьма сложных испытаний на специально оборудованных реометрах, с большими затратами труда и времени.

Измерение N_1 действительно очень существенно для объяснения таких процессов, как покрытие панелей расплавами адгезивов, и обычно это можно сделать и без знания N_2. Когда пользуются измерительными системами типа плоскость–плоскость, обычно преобразовывают измеренную нормальную силу F_n просто в N_1 вместо (N_1–N_2).

Типичные результаты измерений для ряда вязкоупругих образцов на реометре с датчиком нормальной силы показаны на рис. 52–54.

Как видно из рис. 52, на котором приведены результаты измерения кривых течения мыльной пены, при низких скоростях сдвига напряжение сдвига на порядок выше, чем первая разность нормальных напряжений N_1, но уже при скорости сдвига выше 25 $с^{-1}$ это соотношение меняется на обратное. В этой области скоростей сдвига

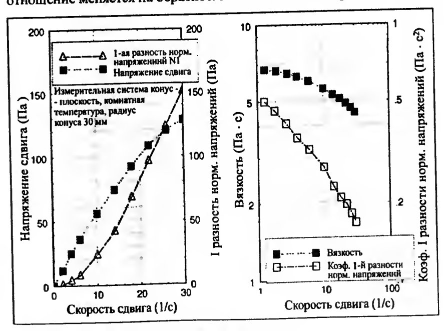


Рис. 52. Измерение вязкоупругих характеристик мыла

реологическое поведенне данного образца определяется его упругимн, а не вязкостными свойствами. Можно ожидать, что когда это происходит, упругое поведение образца становится настолько выраженным, что прнводнт к частичному “выползанию” матернала нз сдвнгового зазора. Дальнейшее увеличение скорости сдвига приведет к ошибочным результатам измерений. Программное обеспечение позволяет преобразовывать данные измерений τ н N_1 в η и ψ_1. Наклон обенх крнвых показывает, что при более ннзкх скоростях сдвнга, чем те, которые использовалн для этих измереннй, коэффициент первой разности нормальных напряжений ψ_1 может превышать вязкость η. Это согласуется с литературными данными, нз которых известно, что при очень ннзких скоростях сдвига велнчнна ψ_{10} превышает η_0:

$$\psi = \eta/\dot{\gamma} \ [\text{Па} \cdot \text{c}^2].$$

На рнс. 53 показаны подобные результаты для фармацевтического геля с высокнм пределом текучести, полученные на измернтельной системе плоскость–плоскость. Оба графика (в лннейной н логарифмической снстемах коордннат) показывают, насколько упругая компонента превосходит вязкую прн достаточно низких скоростях сдвига.

На рис. 54 представлены крнвые вязкости η и коэффицнента первой разности нормальных напряженнй ψ_1 как функцнн скорости сдвига, измеренные в снстеме плоскость–плоскость для расплава полиэтилена. Хотя эта зависимость перекрывает трн десятнчных

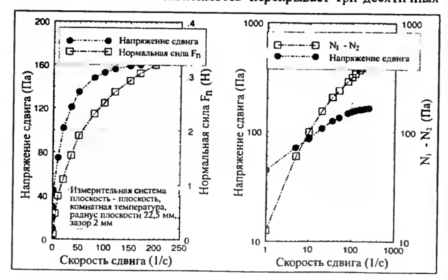


Рис. 53. Измерение вязкоупругнх характеристик фармацевтического геля

порядка величины скорости сдвига, все же этого недостаточно для того, чтобы показать, что при весьма низких значениях скорости сдвига обе эти величины достигнут постоянных значений – η_0 и ψ_{10}. Исследование вязких и упругих свойств подобных полимерных расплавов при низких илн даже при очень низких скоростях сдвига является трудной техннческой задачей, особенно в случае нзмерения нормальных сил. Они настолько малы, что детекторам нормальной силы не хватает чувствнтельностн, чтобы нзмерить реальные значения этих характернстик. Как будет подробнее показано в разд. 9, при нсследованнн расплавов полнмеров при нескольких температурах можно нспользовать принцип суперпозпцин Вильямса–Лэндела–Феррн. Полученное в результате семейство крнвых вязкости н коэффнцнента нормального напряжения дает прнведенную крнвую, которая перекрывает не однн (как в ннднвидуальных нзмерениях), а трн десятнчных порядка по скоростн сдвига.

Измеренне сдвиговых и нормальных напряженнй прн среднпх скоростях сдвига в режиме установнвшегося течения характернзует образцы в области нелинейного вязкоупругого течения, т. е. в условиях, типичных для таких пронзводственных процессов, как нанесенне покрытий, распыленне н экструзия. Для подобных процессов упругое поведение таких объектов, как расплавы или растворы высокомолекулярных полимеров, часто более важно, чем вязкая реакция на сдвнг. Упругость часто является основным фактором, определяющим

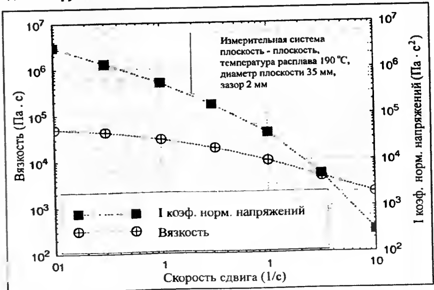


Рис. 54. Измерение вязкоупругнх характеристик расплава полнэтилена (ПЭ)

аномалии течения, которые ограничивают производительность или приводят к браку.

Измерения η и N_1 описывают вязкоупругость образцов иначе, чем динамические измерения, которые, как будет показано ниже, проводят только в области линейной вязкоупругости

При бесконечно малых скоростях деформации ($\dot{\gamma}_R$ или ω^* – круговая частота) первая разность нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma}_R)$ может быть приравнена к модулю накопления $G'(\omega)$, полученному в результате динамического испытания:

$$\lim\left[\frac{1}{2}\frac{N_1(\dot{\gamma}_R)}{\dot{\gamma}_R^2}\right] = \lim\frac{G'(\omega)}{\omega^2}$$

при $\dot{\gamma}_R$ и ω, стремящихся к нулю.

Здесь необходимо иметь в виду, что первая разность нормальных напряжений, вообще говоря, является нестационарной величиной. Если при постоянной скорости сдвига откладывать изменение N_1 во времени, полученная кривая достигнет стационарного состояния только спустя некоторое время. Лишь в области линейного вязкоупругого течения как N_1, так и ψ_1 не зависят от времени сдвига*.

4.3.2. Разбухание струи и разрушение расплава

При экструзии полимерных расплавов часто поперечное сечение экструдата бывает гораздо больше поперечного сечения канала. На рис. 55 показано, как образец, занимающий некоторый цилиндрический объем вблизи входа в капилляр, при прохождении через него значительно удлиняется и уменьшается в диаметре.

Зависящее от размеров каналов экструдера и капилляра (насадки) количество потенциальной энергии (давления, приложенного для продавливания расплава через капилляр) уходит на упругое растяжение молекул, которые временно запасают эту энергию до тех пор, пока расплав не достигнет выхода из капилляра. Здесь при давлении окружающей среды происходит релаксация расплава. Элемент объема частично восстанавливает свой диаметр и сокращается в длину. Степень разбухания струи (отношение площадей сечения экструдата и канала) возрастает с увеличением скорости экструзии и, как было показано, коррелирует с другими показателями упругости при испытаниях в различных устройствах. Степень разбухания струи экструдата может быть относительной мерой упругости, что позволяет характеризовать различные типы полимеров или смесей. Толщина экструдата может быть измерена посредством

* И τ, и N_1 достигают равновесного значения во времени при любых скоростях сдвига. Именно эти значения используются для расчета равновесных характеристик, таких как η и Ψ_1. Хотя N_1 развивается медленнее, нет смысла противопоставлять их τ. – *Прим. ред. перевода.*

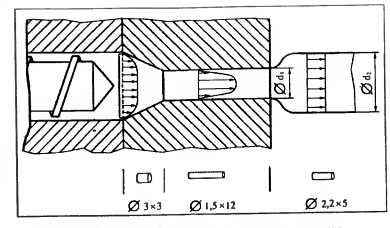


Рис. 55. Разбухание экструдата, обусловленное упругостью полимера

лазерного пучка, который, проходя через экструдат, попадает на светочувствительную пластину. Чем толще экструдат, тем меньше света падает на световой датчик (фотодиод). Обычно разбухание струи экструдата измеряют вблизи выхода из канала экструдера, когда расплав, с одной стороны, еще жидкий и поэтому способен к разбуханию, а с другой – еще не произошло полного восстановления запасенной упругой энергии за то короткое время, пока экструдат проходил от выхода из канала до точки измерения.

Измерения разбухания струи экструдата – менее совершенный метод оценки упругости по сравнению с исследованиями на ротационных реометрах, например, с измерениями нормальной силы. Но испытания разбухания струи позволяют получать разумные относительные данные об упругости материала при скоростях сдвига 5000 $с^{-1}$ и даже более, при которых никакие другие измерения упругости выполнены быть не могут.

В случае высокоэластичных расплавов при высоких скоростях экструзии поверхность экструдата может искривляться и разрушаться. Это явление известно как “разрушение расплава”. Для каждого полимера существует предел упругой деформации, выше которого в расплаве появляются осцилляции. Они не могут быть в достаточной мере демпфированы внутренним трением вязкоупругой жидкости и поэтому приводят к эффекту эластической турбулентности. Такой вид разрушения расплава при определенной скорости течения специфичен для каждого отдельного расплава и данных условий экструзии и является важным пределом, до которого еще возможно измерить разбухание струи Превышение этой точки означает получение неверных, бесполезных данных об упругости и вязкости.

4.3.3. Ползучесть и восстановление

4.3.3.1. Методика испытаний

Данный метод испытаний вязкоупругости позволяет разделить вязкую и упругую реакции испытуемого образца. По сравнению с измерением нормальной силы, при котором регистрируют зависимости вязкости и упругости от скорости сдвига, при измерениях ползучести и восстановления в функции как вязкости, так и упругости твердого тела или жидкости от напряжения вводят новый параметр – "время реагирования".

Данный метод исследования можно пояснить на простых примерах.

Упругая реакция. При ударе молотком по куску вулканизованного каучука молоток быстро вминает поверхность резины, но так как резина высокоэластична, молоток отскакивает, а вмятина на поверхности почти моментально исчезает: поверхность резины выравнивается, т. е. упругая деформация полностью восстанавливается.

Такое испытание может быть проведено с помощью ротационного реометра на образце резины в форме диска, расположенном в измерительном узле плоскость–плоскость.

Под воздействием постоянного напряжения сдвига τ_0, приложенного к верхней плоскости образца, последний скручивается. Угол такого закручивания определяется модулем упругости резины. Напряжение и полученная деформация связаны линейно: удвоение напряжения приводит к удвоению деформации. При скручивании такой образец резины ведет себя подобно металлической пружине, которая растягивается или сжимается под нагрузкой. Деформация сохраняется, пока приложено напряжение, а при удалении нагрузки полностью и мгновенно исчезает. Энергия деформации, упруго запасенная в пружине или в образце резины, может быть возвращена на 100% при снятии нагрузки. Зависимость нагрузки (деформации) от времени схематически представлена на рис. 56 кривой с точками в виде светлых треугольников.

Вязкая реакция. Совершенно другое поведение наблюдается, когда вода выливается из бутылки на плоскую поверхность стола. Вода образует лужу на столе, которая растекается до тех пор, пока слой воды не станет очень тонким. Бесконечно малым по толщине он не может стать только благодаря поверхностному натяжению воды. Кинетическая энергия воды, падающей на поверхность стола, и сила тяжести вышележащих слоев воды в луже заставляют воду течь. Когда эта энергия растрачена, вода перестает растекаться ("успокаивается"). Не обладая упругостью, вода никогда не потечет обратно в бутылку сама по себе Энергия, которая привела воду в движение, полностью перешла в теплоту, т. е. эта энергия не может быть восстановлена.

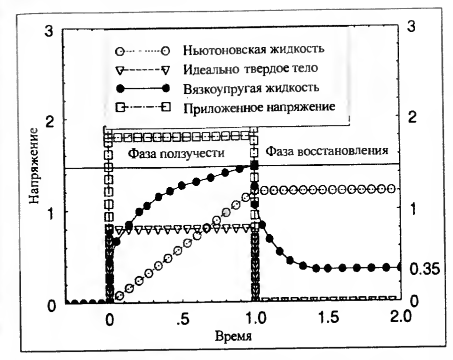


Рис. 56. Напряжение и деформация в фуикции времеии для ряда типичиых тел

Подобным же образом, помещая образец воды в измерительный узел плоскость–плоскость или конус–плоскость, прикладывая напряжение и записывая полученную деформацию этого образца воды во времени, видим, что деформация линейно и неограниченно возрастает с увеличением напряжения. Когда напряжение снимают, деформация полностью сохраняется (см. рис. 56, кривая с точками в виде светлых кружков).

Вязкоупругая реакция. Судя по реакции на приложенное напряжение, вязкоупругие жидкости, которые могут рассматриваться как дисперсии макромолекул с сегментами типа пружинок в высоковязком масле, характеризуются таким поведением, которое находится где-то между двумя приведенными выше примерами чисто упругого или чисто вязкого тела. Реакция такой жидкости на мгновенно приложенное напряжение, если анализировать зависимость деформации от времени, состоит из нескольких фаз (см. рис. 56, кривая с черными точками). В начальной стадии деформация определяется удлинением некоторого количества сегментов (пружин), расположенных параллельно приложенному напряжению. Затем происходит деформация других пружинных сегментов и сетчатой

структуры между временными (флуктуационными) узлами*, заторможенная окружающей непрерывной вязкой массой. На конечной стадии молекулы распутываются, и начинается непрерывное течение жидкости.

Кривая зависимости деформации от времени сначала быстро возрастает, а затем наклон ее постепенно уменьшается. В дальнейшем эта кривая асимптотически переходит в прямую с постоянным наклоном, что свидетельствует о полностью вязкой реакции на приложенное напряжение.

Если образец, представляющий собой вязкоупругое (вязкопластическое) твердообразное тело, подвергается напряжению ниже предела текучести, деформация в конце концов асимптотически достигает постоянной величины, и кривая деформации будет параллельна оси времени.

При измерении ползучести вязкоупругой жидкости под действием приложенного напряжения оценивают переходные процессы в целом, отдельные же вклады упругой и вязкой компонент не могут быть четко установлены. В этом и состоит преимущество следующей фазы – восстановления после снятия напряжения, – которая позволяет оценить процентное содержание вязкой и упругой компонент в общей деформации образца (см. рис. 56).

Фаза восстановления, как и фаза ползучести, очень сильно зависит от времени. Чтобы точно определить доли вкладов вязкости и упругости в деформацию, необходим бесконечный период релаксации. При практическом измерении для большинства жидкостей можно регистрировать кривую восстановления до достижения более или менее постоянного уровня деформации (обычно в течение 5–10 мин), который определяется вязкостью. В случае полимеров с очень высокой молекулярной массой, таких как каучуки, при температуре ниже 100 °С фаза восстановления может длиться часами. Если возвратиться к модели пружинных сегментов макромолекул в вязком окружении, то становится понятно, что в процессе восстановления деформированные пружины стремятся возвратиться к своей первоначальной форме. Сделать это они могут, только преодолевая торможение вязкого окружения, что должно вызывать микротечение в направлении, противоположном начальной деформации. Это микротечение, будучи очень медленным (скорость сдвига менее 10^{-6} c^{-1}), почти соответствует наибольшей ньютоновской вязкости и как следствие – временам релаксации вплоть до нескольких часов.

Однако при оценке вязкоупругости существует еще один аспект, который необходимо здесь обсудить, – линейная вязкоупругость.

При анализе установившегося течения были приняты граничные условия, позволяющие определить такую константу материала, как динамическая вязкость. Одним из этих граничных условий является требование ламинарного течения. При изменении условий испытаний, например при увеличении скорости ротора до такой степени, что ламинарное течение превращается в турбулентное, крутящий момент сразу возрастает более чем в два раза по сравнению с его значением при невозмущенном ламинарном течении. Величина такого крутящего момента больше не связана с константой материала, так как на нее сильно влияет собственно процедура испытаний, а именно – скорость ротора в используемом приборе. Все же результаты подобных измерений, хотя и выходят за рамки граничных условий, могут быть использованы для сравнения образцов, испытанных в одинаковых условиях (относительные реологические показатели), но их, конечно, нельзя рассматривать как абсолютные реологические данные.

При испытаниях вязкоупругих образцов на реометре мы также сталкиваемся с подобными ограничениями. Необходимо проводить различие между линейной и нелинейной вязкоупругостью. В первом случае требуется, чтобы приложенное напряжение приводило к пропорциональному изменению деформации, т. е. удвоение напряжения должно приводить к удвоению деформации. Теория линейной вязкоупругости приводит к линейным дифференциальным уравнениям, которые могут быть решены относительно постоянных, являющихся параметрами материала. При изменении условий испытания путем, например, выбора очень высоких напряжений, приводящих к непропорциональным деформациям, на результаты измерений упругости и вязкости существенное влияние оказывают выбор ряда параметров измерений и геометрия измерительной системы. Полученные результаты могут служить лишь для сравнения различных образцов между собой, но они не являются абсолютными характеристиками материала, которые можно было бы воспроизвести на любом другом подходящем реометре.

При измерениях ползучести задают постоянное напряжение и определяют зависимость деформации от времени. Эти величины математически связаны следующим соотношением:

$$\gamma(t) = J(t)\tau. \quad (35)$$

Это уравнение включает в себя новый член, зависящий от времени, – податливость $J(t)$*, которая является такой же константой материала, как, например, вязкость η в режиме стационарного течения. Она определяет, насколько податлив образец (чем выше податливость, тем легче образец может быть деформирован при данном напряжении). Податливость определяют как

$$J(t) = \gamma(t)/\tau \ [1/\text{Па}]. \quad (36)$$

* Короткоживущие и изменяющие свое положение узлы при сохранении плотности в единице объема. – *Прим. ред. перевода.*

* $J(t) = 1/G(t)$, где $G(t)$ – модуль сдвига. – *Прим. ред. перевода.*

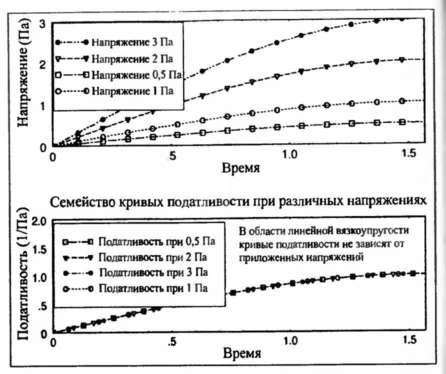


Рис. 57. Испытания ползучести: кривые деформации (вверху) и податливости (внизу) вязкоупругих образцов в режиме ползучести, подвергнутых различным напряжениям в области линейной вязкоупругости

До тех пор, пока образец испытывают при таких условиях, в которых сохраняется линейное соотношение между напряжением и деформацией, податливость не будет зависеть от приложенного напряжения. Именно этот факт используют для определения пределов измерений ползучести и восстановления вязкоупругих жидкостей в области линейной вязкоупругости.

Один и тот же образец испытывают несколько раз (рис. 57) при различных напряжениях, каждый раз постоянных в течение фазы ползучести. В результате таких измерений получают зависимости деформации от времени. В пределах области линейной вязкоупругости в любой данный момент времени значения деформации пропорциональны приложенному напряжению. Предполагая, что упругость может быть связана с флуктуационными зацеплениями перепутанных макромолекул, пропорциональность между напряжением и деформацией можно понимать как способность пространственной стенки к упругой деформации при сохранении ее целостности. Такое испытание является неразрушающим методом оценки реологического поведения образца. Энергия деформирования обратимо накапливается внутри сетки и может высвобождаться при снятии напряжения. Если разделить деформации на вызывающие их напряжения, то получим соответствующие значения податливости. Кривые зависимости податливости от времени накладываются одна на другую, поскольку эти испытания соответствуют пределам линейной вязкоупругости.

При использовании гораздо более высоких напряжений упомянутая сетка флуктуационных узлов деформируется выше предела своей механической прочности, начинается распутывание индивидуальных макромолекул, происходит постоянное изменение их взаимного расположения и как следствие этого – течение образца и снижение его вязкости под влиянием напряжения сдвига. Таким образом, высокие напряжения приводят к снижению вязкости в результате непропорционального роста деформации. Наклон кривой деформация–время (tg α), который отражает соответствующую скорость сдвига, становится круче: увеличение наклона указывает на снижение вязкости:

$$\dot{\gamma} = \operatorname{tg}\alpha = \tau/\eta \text{ (при снижении } \eta\ \dot{\gamma} \text{ увеличивается).}$$

Когда это происходит, кривые податливости уже не совпадают. Это указывает на то, что результаты, полученные в выбранных условиях испытаний, находятся в области нелинейной вязкоупругости. Эти результаты больше не являются константами материала, потому что на них сильно влияют как аппаратура, так и выбранные условия испытаний. Такие результаты не воспроизводимы даже на одном и том же испытуемом образце при повторных измерениях в тех же условиях, так как упругая структура образца вследствие предыдущего течения уже частично необратимо разрушена.

Необходимо отметить, что обычно напряжения, которые деформируют образцы в пределах области линейной вязкоупругости, в большинстве случаев очень малы – всего лишь несколько паскалей, а соответствующие деформации составляют менее 1%. На этом основании кажется очевидным, что в реальных технологических процессах вязкоупругие жидкости подвергаются переработке в таких условиях, в которых преобладает нелинейная вязкоупругость, например в смесителях, для которых характерно не только ламинарное, но и турбулентное течение. При любом реологическом испытании материала необходимо исследовать поведение образца как в пределах области линейной вязкоупругости, так и вне ее, даже если этот результат может быть использован впоследствии только для сравнения нескольких подобных образцов, подвергнутых воздействию данного набора условий напряжение–деформация.

4.3.3.2. Некоторые теоретические аспекты исследований ползучести и восстановления

Напомним, что в теории ползучести и восстановления и в ее математической трактовке модель испытуемого материала представляют в виде набора пружин или сочетания пружин с амортизаторами (вязкими демпферами) для того, чтобы получить корреляцию между приложенным напряжением и развивающейся во времени деформацией. Сравнение поведения реальных жидкостей с этими модельными системами и их свойствами позволяет обнаружить связи с молекулярной структурой жидкостей, например расплавов полимеров, и помогает понять природу вязкоупругости. Так как подобное моделирование достаточно сложно и включает математические выкладки, то читатель, слабо подготовленный теоретически, может эту часть пропустить.

Чтобы понять, каким образом происходит развитие деформации во времени при приложении нагрузки к реальным вязкоупругим телам и жидкостям с очень сложной химической и физической структурой, необходимо сначала рассмотреть поведение очень простых модельных систем. Сравнение результатов измерений реальных вязкоупругих образцов с результатами, полученными на простых модельных системах, позволяет классифицировать образцы как вязкоупругие твердообразные* тела или жидкости. Правильная интерпретация результатов испытаний способствует пониманию того, что среди ряда других факторов временно́й фактор необходим для использования полученных данных при оптимизации технологических процессов. В этом контексте неизбежно введение некоторых математических уравнений, которые предлагаются пользователям реометров для анализа полученных результатов на основе четких физических представлений.

Идеально твердое тело (рис. 58). В разд.1 ("Введение в реометрию") было показано, что после приложения к идеально твердому телу силы или напряжения следует мгновенная деформация, которая прямо пропорциональна приложенной силе. Так, удвоение напряжения означает удвоение деформации, которая остается постоянной до тех пор, пока действует это напряжение. Отношение деформации к напряжению есть мера упругости твердого тела. При снятии напряжения деформированные пружины мгновенно восстанавливают первоначальную форму. Взаимодействие сил и напряжений полностью обратимо. В качестве модели для характеристики идеально упругого тела обычно используют металлическую спиральную пружину, для которой сила и удлинение связаны

* В русской научной литературе для описания материалов с преимущественно упругой реакцией иногда используют термин "упруговязкий", а с преимущественно вязкой – "вязкоупругий". – *Прим. ред. перевода.*

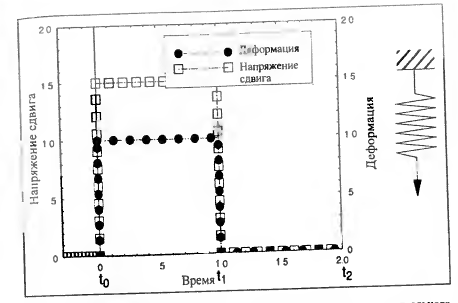


Рис. 58. Развитие напряжения сдвига и деформации во времени для идеального твердого тела

линейно. Приложенные силы приводят к возникновению растягивающих или сдвиговых напряжений в образце, а модуль растяжения E (модуль Юнга) или модуль сдвига G являются коэффициентами соответствующих уравнений, т. е. мерой сопротивления твердого тела деформации. Эти модули являются материальными константами данного твердого тела:

$$\sigma = E\gamma;\ \tau = G\gamma,$$

где σ – растягивающее напряжение; τ – сдвиговое напряжение.

Как напряжения, так и деформации не зависят от времени.

Идеальная ньютоновская жидкость (рис. 59). Такая жидкость характеризуется линейной взаимосвязью приложенной силы и скорости деформации. Если к жидкости приложить только сдвиговые напряжения и поддерживать их постоянными, это приведет к линейному возрастанию деформации во времени. При снятии напряжения конечная деформация сохраняется. Для характеристики поведения ньютоновской жидкости используют модель амортизатора, или демпфера (движение поршня в цилиндре, наполненном маслом). Сила, действующая на поршень, и скорость перемещения поршня определяются ньютоновской вязкостью масла и линейно связаны друг с другом. Динамическая вязкость η, характеризующая сопротивление жидкости силе, которая вызывает ее течение, есть



Рис. 59. Развитие напряжения сдвига и деформации во времени для идеальной жидкости

присущий природе этой жидкости коэффициент пропорциональности в уравнении Ньютона:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} = \eta\frac{d\gamma}{dt}.$$

Комбинация пружин и демпферов для описания вязкоупругости. Используя комбинации этих элементов модели, соединенных последовательно или параллельно, можно продемонстрировать типичные свойства вязкоупругих жидкостей или твердообразных тел и вывести математические уравнения для описания их реологического отклика. Несмотря на то что доказано существование аналогии различных комбинаций пружин и демпферов реальному реологическому поведению вязкоупругих материалов, подобную аналогию нельзя использовать для описания каких-либо конкретных характеристик внутренней молекулярной структуры или однородности смесей реальных веществ.

Комбинация демпфера и пружины позволяет моделировать зависимость реологических параметров от времени, что невозможно в случае модели, состоящей только из одного демпфера или одной пружины. Тип связей между механическими моделями определяется тем, имеем ли мы дело с вязкоупругим твердым телом (тело Кельвина–Фойхта) или вязкоупругой жидкостью (жидкость Максвелла). Эти модели относительно просты, поскольку они связывают только один демпфер с одной пружиной. Для обеих моделей,

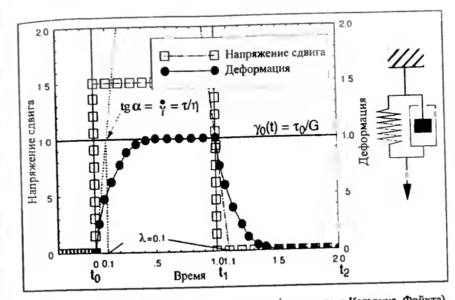


Рис. 60. Ползучесть и восстановление во времени (твердое тело Кельвина–Фойхта)

удовлетворяющих требованиям линейной вязкоупругости, предложены соответствующие уравнения. Реальные вязкоупругие вещества представлены более сложными комбинациями пружин и демпферов.

Модель Кельвина–Фойхта (рис. 60). Модель представляет собой комбинацию спирали и демпфера, соединенных параллельно. Жесткая рамка обеспечивает одинаковое воздействие на пружину и демпфер любой приложенной к этой системе силы.

Эта система гарантирует, что общая деформация γ равна деформации демпфера γ_v и деформации пружины γ_E.

Приложенное напряжение τ_0 равно сумме напряжений на демпфере τ_v и на пружине τ_E. Подставляя в уравнение состояния величины упругой реакции пружины и вязкой реакции ньютоновской жидкости, получим

$$\tau = G\gamma + \eta\frac{d\gamma}{dt}. \quad (37)$$

Решение этого дифференциального уравнения при постоянном напряжении имеет вид

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G(1 - e^{-t/\lambda})}, \quad (38)$$

где λ – время запаздывания:

$$\lambda = \eta/G. \quad (39)$$

! Деформированный образец может "релаксировать", в то время как напряжение поддерживается постоянным

При снятии напряжения восстановление деформации "запаздывает".

Когда время t приближается к бесконечности, это уравнение сводится к виду

$$\gamma_0(t) = \gamma_\infty = \tau_0/G. \quad (40)$$

Это конечная реакция пружины. В начальный момент нагружения она тормозится демпфером.

При приложении напряжения деформация системы возрастает во времени, и начальный наклон кривой $\gamma(t)$ связан со скоростью сдвига в демпфере ($\dot{\gamma} = \tau/\eta$). Время запаздывания λ равно времени, при котором $\gamma = \gamma_0^{1-1/e}$. Это составляет примерно 67% конечной деформации. Графически λ определяется как точка пересечения касательной к начальному участку кривой деформации с линией, параллельной оси абсцисс при $\gamma = \gamma_0$.

При снятии напряжения на той стадии, когда деформация достигла стационарного уровня, модель Кельвина–Фойхта обратимо восстанавливается – деформация снижается до нуля согласно уравнению

$$\gamma = \gamma_0 e^{-(t-t_1/\lambda)} \quad (41)$$

При времени $t = \infty$ деформация снижается до нуля, т. е. твердообразный образец полностью восстанавливает свою первоначальную форму. Времена запаздывания λ в фазах ползучести и восстановления равны, если соблюдаются условия линейной вязкоупругости

Под идеально твердым телом понимают такое тело, элементы объема которого не меняют своего положения необратимо, т. е. приложенное напряжение не приводит к какому-либо течению. Модель Кельвина–Фойхта описывает вязкоупругое твердообразное тело

Модель Максвелла (рис. 61). В этой модели пружина и демпфер расположены последовательно, в результате чего напряжения сдвига в обоих элементах всегда равны, а деформации аддитивны:

$$\tau = \tau_v = \tau_E; \quad (42)$$

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_E \quad (43)$$

Производная по деформации имеет вид

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_v}{dt} + \frac{d\gamma_E}{dt};$$

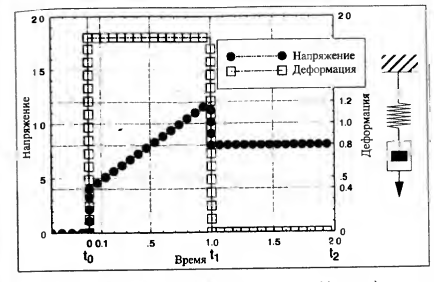


Рис. 61. Ползучесть и восстановление во времени (жидкость Максвелла)

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt}.$$

Это дифференциальное уравнение имеет следующее решение:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta}t + \frac{\tau_0}{G}. \quad (44)$$

Модель Максвелла характеризует вязкоупругую жидкость. При мгновенном скачкообразном увеличении силы (напряжения) сначала наблюдается мгновенная скачкообразная деформация системы, которая возрастает в соответствии с упругой реакцией пружины. Затем, на более поздней фазе испытания, система проявляет вязкую реакцию, т. е. деформация не прекращается до тех пор, пока действует приложенное напряжение; она продолжает возрастать с постоянной скоростью, обусловленной вязкостью жидкости в демпфере.

При мгновенном снятии напряжения в момент времени t_1 деформация моментально снижается, принимая новое, не зависящее от времени, значение. Этот спад деформации связан с освобождением пружины, тогда как остаточная постоянная деформация эквивалентна необратимой деформации (деформации течения) во время фазы ползучести.

Модель Бюргера (рис. 62). Две предыдущие модели – вязкоупругого твердообразного тела и вязкоупругой жидкости – слишком просты для того, чтобы попытаться представить с помощью любой из них поведение реального вязкоупругого материала. Гораздо

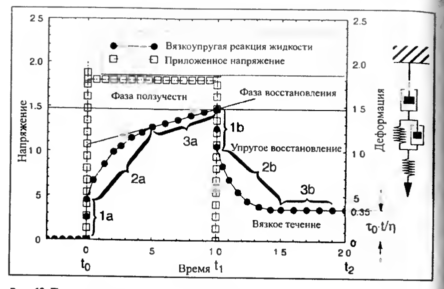


Рис. 62. Ползучесть и восстановление во времени (модель Бюргера)

лучше описывает поведение реального материала модель Бюргера, которая представляет собой комбинацию моделей Кельвина–Фойхта и Максвелла, соединенных последовательно.

Эта модель состоит из двух пружин с модулями G_0 и G_1 и двух демпферов с вязкостями η_0 и η_1.

Уравнения состояния этих двух последовательно расположенных элементов модели Бюргера имеют вид

$$\tau_1 = G_1\gamma_1 + \eta_1 \frac{d\gamma_1}{dt} \qquad \text{(тело Кельвина–Фойхта);}$$

$$\frac{1}{G_0}\frac{d\tau_0}{dt} + \frac{\tau_0}{\eta_0} = \frac{d\gamma_0}{dt} \qquad \text{(жидкость Максвелла).}$$

Так как эти элементы соединены последовательно, напряжения каждого равны общему напряжению, а общая деформация равна сумме деформаций обоих элементов:

$$\tau = \tau_0 = \tau_1;$$

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma_1;$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_0}{dt} + \frac{d\gamma_1}{dt},$$

что может быть представлено в виде

$$\tau = G_1\gamma_1 + \eta_1 \frac{d\gamma}{dt} - \eta_1\left(\frac{1}{G_0}\frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta_0}\right) \qquad (45)$$

Полный математический расчет модели Бюргера приводит к сложному дифференциальному уравнению, которое может быть решено для фазы ползучести

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta_0}t + \frac{\tau_0}{G_0} + \frac{\tau_0}{G_1}(1 - e^{-t/\lambda_1}) \qquad (46)$$

На рис. 62 показано развитие деформации в модели Бюргера при действии напряжения в фазе ползучести, для которой характерны три различные стадии изменения деформации:

1а – мгновенный скачок деформации в результате растяжения пружины Максвелла $\gamma = \tau_0/G_0$,

2а – медленное возрастание деформации, связанное с элементом Кельвина–Фойхта, который при t, приближающемся к бесконечности, достигает равновесной величины τ_0/G_1;

3а – чисто вязкая реакция модели Бюргера, связанная с демпфером элемента Максвелла, который начинает работать после того, как элемент Кельвина–Фойхта достигнет равновесного состояния; после этого наклон кривой деформация – время становится постоянным и равным скорости сдвига: $d\gamma/dt = \tau_0/\eta_0$.

Экстраполяция линейного участка этой кривой до пересечения с осью ординат дает величину "установившейся" деформации $\gamma_s(0)$, которую определяют как

$$\gamma_s(0) = \frac{\tau_0}{G_0} + \frac{\tau_0}{G_1},$$

т. е. она равна упругости двух пружин с модулями G_0 и G_1.

При снятии напряжения τ_0 модель Бюргера восстанавливается ступенчато:

1б – при $t = t_1$ деформация снижается мгновенно благодаря реакции пружины $\gamma_0 = \tau/G_0$;

после этого следуют две стадии, зависящие от времени:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta_0}t + \frac{\tau_0}{G_1}[e^{-(t-t_1/\lambda_1)}]$$

(где $t > t_1$), а именно:

3б – член $\tau_0 t/\eta_0$ равен постоянной пластической деформации и представляет вязкое течение демпфера Максвелла;

2б – второй член уравнения экспоненциально снижается и при $t = \infty$ достигает величины τ_0/G_1.

При испытании образца в пределах области линейной вязкоупругости элементы, которые обусловливают упругую реакцию, будут давать равный вклад в фазу ползучести и в фазу восстановления. В этой модели времена запаздывания λ в фазах ползучести и восстановления все еще идентичны.

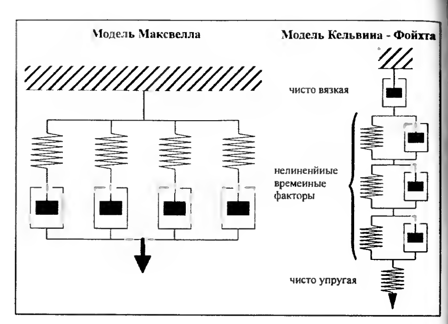


Рис. 63. Расширенные модели Максвелла и Кельвина–Фойхта

Расширенные модели Максвелла и Кельвина–Фойхта (рис. 63). В реальной жизни твердообразные тела и жидкости являются гораздо более сложными, поэтому для описания их вязкоупругого поведения при испытаниях в режиме ползучести и восстановления необходимо применить более сложную комбинацию пружин и демпферов. Они не могут быть охарактеризованы единственным временем релаксации (запаздывания) λ, а только спектром времен релаксации с множеством значений λ, интервал значений которых часто перекрывает много десятичных порядков. Анализ кривых деформации на стадии восстановления означает определение спада напряжения (восстановление упругой деформации) и величины постоянной конечной деформации как вклада вязкого течения. Дополнительная информация может быть получена при определении скоростей спада деформации.

Для наилучшей аппроксимации экспериментальных результатов регрессионные расчеты проводят на основе уравнений с одним, двумя, тремя и бо́льшим числом экспоненциальных членов с соответствующими коэффициентами, например:

$$\gamma(t) = a + b_1 e^{-t/\lambda_1} + b_2 e^{-t/\lambda_2} + b_3 e^{-t/\lambda_3}, \qquad (47)$$

где $a = \tau_0 t_1/\eta_0$; $b_1 = \tau_0/G_1$; $b_2 = \tau_0/G_2$; $b_3 = \tau_0/G_3$; λ_1, λ_2, λ_3 и т. д. – времена запаздывания (см. пример, показанный на рис. 175).

В более общем виде

$$\gamma(t) = a + \sum_{1}^{i} (b_i e^{-t/\lambda_i}). \qquad (48)$$

Наложение кривых регрессии на экспериментальные кривые позволяет узнать, дает ли уравнение с двумя или тремя экспоненциальными членами удовлетворительный результат, а также имеем ли мы дело с двумя или более временами запаздывания. Другая информация, которую может дать форма кривой восстановления, особенно для высокомолекулярных полимеров, состоит в том, что времена запаздывания более 1000 с все еще могут вносить существенный вклад в восстановление деформации. Такое поведение при восстановлении свидетельствует о том, что необходимо выждать достаточно длительное время, чтобы получить достоверную характеристику вязкой и упругой реакции вязкоупругих материалов.

4.3.3.3. Цель исследования ползучести и восстановления

Рассмотрим, как проводят измерения ползучести и восстановления при испытании новых – предположительно вязкоупругих – материалов. Анализ зависимости деформация–время или податливость–время может привести к следующим выводам:

1. Наклон кривой деформация–время постоянно растет и со временем достигает постоянной величины

$$d\gamma/dt = \dot\gamma > 0.$$

Подставляя

$$\dot\gamma = \tau_0/\eta_0,$$

получим

$$\eta_0 = \tau_0/\dot\gamma.$$

При испытаниях расплавов полимеров вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 может дать хорошее представление об их средней молекулярной массе, поскольку η_0 сильно зависит от средневесовой молекулярной массы M_w и очень чувствительна к ее изменению при условии, что M_w выше критической молекулярной массы M_c:

$$\eta_0 = a M_w^{3,4},$$

где a – коэффициент.

Определение средней молекулярной массы полимера путем испытаний на ползучесть является очень быстрым методом по сравнению с другими физическими методами, такими, например, как гельпроникающая хроматография (ГПХ) или равновесная реометрия при сверхнизких скоростях сдвига.

2. С течением времени кривые ползучести и податливости асимптотически достигают постоянного уровня и направлены парал-

лельно оси абсцисс, а в процессе восстановления обе кривые полностью возвращаются к нулевой деформации и нулевой податливости. Это показывает, что данный образец характеризуется более высоким пределом текучести, чем приложенное к нему напряжение τ_0. На протяжении всего цикла испытаний он вел себя как твердое тело, и поэтому вся энергия деформации была обратимо запасена и полностью возвращена в фазе восстановления. Такое поведение представлено моделью Кельвина–Фойхта.

3. В очень многих случаях фаза восстановления приводит только к частичному восстановлению первоначальной формы образца, которая существовала до испытания. В таком случае образцы могут быть охарактеризованы диссипативными потерями ($J = t_1/\eta_0$), упругим восстановлением (J_s – равновесная податливость) и соответствующим спектром времен запаздывания.

Является ли свойство образца быть отчасти упругим и отчасти вязким положительным или отрицательным при его промышленной переработке или применении, должно быть установлено путем сопоставления результатов испытаний с практическими наблюдениями, проведенными в реальной жизни. Вязкость и упругость, вклад которых можно очень четко разделить при испытаниях ползучести и восстановления в заданных условиях измерения, характеризуют реологическое поведение очень многих жидкостей, имеющих важное значение в технике и технологии. Это поведение связано с рецептурой смесей и на него сильно влияет технология переработки, воздействующая на степень диспергирования наполнителей, степень разрушения агрегатов и т. д. Испытания образцов, отобранных на различных стадиях производства или после некоторого периода хранения, могут дать ценную информацию химикам, касающуюся подбора рецептуры, и специалистам по контролю качества.

4. В фазе восстановления деформация и податливость снижаются до своего конечного уровня в течение более или менее длительного периода запаздывания. Можно показать, что для полимеров и их смесей запаздывание действительно характеризуется не одним, а несколькими временами λ_1, λ_2, λ_3 и т. д., что обусловлено временами запаздывания различных компонентов смеси, т. е. спектром времен релаксации. Фаза восстановления вязкоупругого образца может быть описана в терминах податливости следующим образом:

$$J(t) = \frac{t_1}{\eta_0} + \sum_{1}^{i} \left[J_1 e^{-\frac{t-t_2}{\lambda_i}} \right], \qquad (49)$$

где $i = 1, 2, 3$ и т. д.

При $t = \infty$ все экспоненциальные члены уравнения становятся равными нулю, и уравнение сводится к виду

$$J_{t=\infty} = t_1/\eta_0,$$

что равносильно постоянной деформации, т. е. стадии вязкого течения образца.

Современное программное обеспечение позволяет провести расчеты регрессии по уравнению (49) с одним, двумя или тремя экспоненциальными членами примерно за три минуты. Чтобы получить достоверную аппроксимирующую кривую восстановления большинства полимеров, необходимо уравнение, содержащее как минимум три времени запаздывания, различающихся между собой на порядок. Релаксация высокомолекулярных полимеров представляет собой очень длительный процесс, который редко заканчивается за минуты; обычно он длится часами, а иногда даже и днями. Эти очень длительные периоды запаздывания имеют важное значение в производственных процессах. Их также следует учитывать при приготовлении образцов в виде диска для испытаний в измерительных системах конус–плоскость или плоскость–плоскость. Если к началу измерений в этих образцах не произошло полной релаксации внутренних напряжений, которые возникли в них при изготовлении, результаты реологических измерений могут иметь большие погрешности, т. е. быть ложными.

Одно из важных преимуществ испытаний на восстановление заключается в том, что с их помощью можно оценить долговременное влияние упругости.

5. Экстраполяция линейного участка (область стационарного течения) кривой податливости пересекает ось ординат в точке $J_s(0)$. Если значение приложенного напряжения в фазе ползучести находилось в области линейной вязкоупругости, то величина $J_s(0)$ равна общему упругому восстановлению в фазе снятия напряжения. Если упругие реакции в стадиях ползучести и восстановления сильно различаются, то можно полагать, что выбранные условия испытаний не отвечают требованиям линейной вязкоупругости.

6. Проверка образцов на седиментацию, потеки, усадку и т. д. Каждый из перечисленных показателей является критерием качества красок, кремов, мазей или адгезивов, свидетельствующим об их седиментационной устойчивости (устойчивости к осаждению содержащегося в них наполнителя), долговечности (т. е. периоде времени, в течение которого в них не происходит разделения на водную и масляную фазы) и о том, что покрытие, нанесенное на вертикальную стену, не даст потеков, а толстый слой адгезива не даст усадки. Все эти нежелательные явления связаны с процессами, происходящими при низких скоростях сдвига, движущей силой которых является гравитация. Эти процессы могут быть смоделированы испытаниями на ползучесть и восстановление при наложении переменных низких напряжений и измерении полученной деформации. Седиментацию можно предотвратить, если образец

в стадии ползучести достигает постоянного уровня деформации и, следовательно, обладает пределом текучести. Такой образец будет полностью восстанавливать свои размеры во второй фазе испытания, т. е. демонстрировать отсутствие постоянного течения. Испытание красок при различных уровнях напряжений должно показать, какова должна быть максимальная толщина слоя покрытия на вертикальной стене, чтобы покрытие не стекало по ней. С другой стороны, краска, которая хорошо сопротивляется стеканию, не будет равномерно ложиться на горизонтальную поверхность, так как бороздки от кисти могут быть заметны бесконечно долго. Специалисту по реологии красок испытания на ползучесть и восстановление очень полезны для того, чтобы найти надлежащий компромисс между противоречивыми требованиями минимального подтекания на вертикальной поверхности и максимального выравнивания — на горизонтальной.

4.3.3.4. Аппаратура для исследования ползучести и восстановления

Рассмотрев реакции модельных веществ на воздействие напряжения при их испытаниях в режиме ползучести и восстановления, перейдем к методам испытаний и соответствующей аппаратуре, которые позволят лучше понять вязкие и упругие свойства реальных вязкоупругих твердообразных тел и жидкостей.

Переменные напряжения могут быть приложены либо как сдвиговые напряжения в ротационных CS-реометрах (таких как Реостресс RS100 фирмы ХААКЕ), либо как напряжения сжатия в реометрах с двумя плоскостями (таких как ДЕФО-эластометр фирмы ХААКЕ, рис. 64).

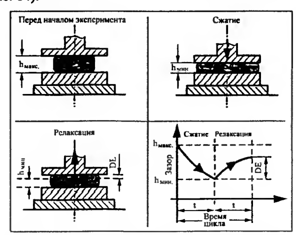


Рис. 64. Сжатие и восстановление образца эластомера в DEFO-эластометре (режим CS)

ДЕФО-эластометр, также работающий в режиме CS, применяют в основном при испытаниях сырых каучуков или смесей каучуков, т. е. образцов с очень высокой молекулярной массой, проявляющих предел текучести и реагирующих преимущественно упруго на приложенное напряжение. Этот прибор создает определенную нагрузку (давление) и на первой стадии испытания сжимает цилиндрические образцы примерно на 50% от их первоначальной высоты. После этого, на второй стадии испытания, нагрузка снимается и происходит частичное восстановление высоты образца.

Поскольку в ДЕФО-эластометре образец подвергается высокой относительной деформации, испытания проходят в области нелинейной вязкоупругости. В то время как приложение сжимающей нагрузки к цилиндрическому твердому образцу не создает проблем, можно столкнуться с большими трудностями при создании высоких сдвиговых напряжений на подобных образцах в ротационных вискозиметрах в измерительных устройствах типа плоскость–плоскость, где всегда существует риск проскальзывания вращающейся плоскости по поверхности образца.

Для сравнения разных образцов с одинаковой сдвиговой предысторией на ДЕФО-эластометре проводят две серии испытаний. В первой серии определяют такую нагрузку (конкретную для каждого полимера), при которой происходит сжатие данного образца за определенный отрезок времени, например за 30 с. Во второй серии испытаний новый образец из того же полимера подвергается такой же нагрузке, пока высота образца не достигнет величины h_{min}. Именно в этот момент нагрузку снимают и записывают зависимость восстановления в функции времени в течение не менее 10 мин. Выразив величины запаздывания в процентах от максимальной деформации и разделив их на соответствующую нагрузку, получают зависимость податливости от времени. Такие кривые независимо от выбранных нагрузок имеют большую ценность для определения вязких и упругих свойств полимеров.

На ДЕФО-эластометре испытывают образцы полимеров (например, таких, как пористый сырой каучук) цилиндрической формы, полученные методом вакуумного прессования. Несмотря на то что деформация при температуре около 100 °С – это “мягкий”, медленный процесс, перед проведением испытаний следует выдержать образец достаточно длительное время (от 15 до 20 мин) при этой температуре для снятия внутренних напряжений.

Конструкция реометра Реостресс RS100 обеспечивает особо высокую чувствительность при измерении соответствующих деформаций даже при очень малых напряжениях, действующих на образец со слабой вязкоупругой структурой. При испытаниях ползучести и восстановления существенно, что напряженные образцы на второй стадии испытания освобождают для того, чтобы они могли полностью восстановиться и достичь своего истинного постоян-

ного уровня деформации вязкого течения. Поэтому одной из наиболее важных особенностей такого реометра является наличие на оси ротора воздушного подшипника, почти свободного от трения. Именно отсутствие трения в этом подшипнике предотвращает возникновение препятствий, влияющих на свободное восстановление образца полимера

Одним из основных условий при измерениях как на ДЕФО-эластометре, так и на реометре RS100 является тщательная подготовка образцов твердообразных тел и полимерных расплавов, испытываемых в системах конус–плоскость и плоскость–плоскость. Для правильного проведения испытаний в этих измерительных системах настоятельно рекомендуют изготавливать образцы в виде дисков, соответствующих по размерам рабочему зазору этих систем. Необходимо применять соответствующие методы, такие как вакуумное формование, чтобы обеспечить однородность образцов, отсутствие пор, соответствие их формы требованиям геометрии сдвигового зазора. Кроме того, перед испытаниями образцы необходимо некоторое время выдержать для полной релаксации внутренних напряжений, возникших в процессе их приготовления. Конечно, до начала реологических испытаний необходимо быть уверенным, что в процессе приготовления образцов (в форме дисков) с ними не произошло никаких химических изменений.

4.3.4. Испытания в режиме вынужденных колебаний

4.3.4.1. Методика испытаний

Большую популярность приобрел метод, который заключается в том, что вместо приложения к образцу постоянного напряжения и измерения реологических характеристик в режиме установившегося течения образец подвергают осциллирующим напряжениям или деформациям. В таких реометрах, как Реостресс 100 в режиме CS, приложенное напряжение может быть описано синусоидальной функцией времени:

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t). \quad (50)$$

В этом случае реометр измеряет зависимость деформации от времени. Испытания с осциллирующими напряжениями часто называют "динамическими испытаниями". Они представляют собой иной подход к измерению вязкоупругости, чем метод ползучести–восстановления. Оба вида испытаний дополняют друг друга, так как одни аспекты вязкоупругости хорошо описываются динамическими испытаниями, а другие – ползучестью и восстановлением.

При динамических испытаниях получают данные о вязкой и упругой реакциях образца в зависимости от скорости воздействия на него, иными словами, получают зависимость осциллирующего напряжения или деформации от заданной угловой скорости или частоты. Поскольку обычные измерения проводят не только

при одной заданной частоте, а в широком диапазоне частот, они занимают довольно много времени.

В то время как измерение динамической вязкости ньютоновской жидкости в режиме установившегося ротационного течения (после достижения заданного уровня температуры) занимает одну или две минуты, измерение вязкоупругости полимера может занять в десять раз больше времени как в режиме динамических испытаний, так и при испытаниях ползучести и восстановления.

Следует иметь в виду, что при работе в области линейной вязкоупругости динамические испытания могут быть проведены как на CS-, так и на CR-реометрах с идентичными результатами. Только ради упрощения математических выкладок дальнейшее изложение будет проведено на основе измерений в режиме CR.

Проведение динамических испытаний на ротационном вискозиметре означает, что ротор, верхняя плита или конус больше не вращаются с постоянной скоростью в одном направлении, а попеременно отклоняются по синусоидальной временнóй функции* на малый угол φ вправо и влево. Это вызывает аналогичную синусоидальную деформацию образца, помещенного в измерительный зазор, и соответствующую синусоидальную картину изменения напряжений, амплитуда которых связана с природой испытуемого образца.

Чтобы не выйти за пределы области линейной вязкоупругости, угол отклонения ротора почти всегда очень мал, часто не более 1°. Для удобства дальнейшего изложения угол φ показан на схеме (рис. 65) значительно бóльшим, чем на самом деле.

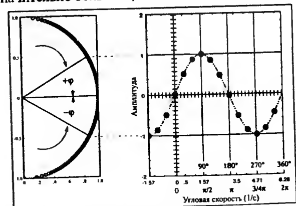


Рис. 65. Динамические испытания: задание осциллирующих деформаций или напряжений

* Режим гармонических синусоидальных колебаний наиболее распространен, но далеко не единствен. Иногда используется треугольный, пилообразный и другие сигналы деформации. – *Прим. ред. перевода.*

Из этого следует очень важный вывод, касающийся динамических испытаний и сферы их применения: в процессе динамических испытаний вязкоупругих жидкостей и даже твердых тел не только не происходит механического разрушения образцов, но и сохраняется их внутренняя структура. С реологической точки зрения структура испытуемых образцов находится как бы в "состоянии покоя".

4.3.4.2. Некоторые теоретические аспекты динамических испытаний

Чтобы создать некую основу для интерпретации результатов динамических испытаний, еще раз проведем теоретическое обсуждение, используя модели спираль–демпфер (теоретически менее подготовленными читателями оно может быть опущено).

Как уже было показано, спираль моделирует упругую реакцию образца, определяемую как

$$\tau = G\gamma.$$

Демпферы моделируют реакцию ньютоновской жидкости, которая определяется следующим образом:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}.$$

Упомянутые основные реологические элементы – как сами по себе, так и их различные сочетания – обсуждаются на этот раз с точки зрения динамических испытаний.

Модель спирали (рис. 66). Этот рисунок показывает, как спираль может подвергаться осциллирующей деформации, когда конец кривошипа, закрепленный на коленчатом валу, поворачивается на один полный оборот, а второй конец сжимает и растягивает пружину. Если угловая скорость равна ω, а максимальная деформация пружины γ_0, то изменение деформации в функции времени можно записать как

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (51)$$

а зависимость напряжения в функции времени будет иметь вид

$$\tau = G\gamma_0 \sin(\omega t). \quad (52)$$

Эти зависимости в графическом виде представлены на рис. 66, откуда видно, что в случае этой модели деформация и напряжение совпадают по фазе: при максимальной деформации и результирующее напряжение также максимально.

Модель демпфера (рис. 67). Если заменить спираль на демпфер и двигать поршень с помощью аналогичного кривошипа, можно получить следующее уравнение:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega\gamma_0 \cos(\omega t). \quad (53)$$

Подставляя это выражение в уравнение демпфера, получим

$$\tau = \eta\dot{\gamma} = \eta\omega\gamma_0 \cos(\omega t). \quad (54)$$

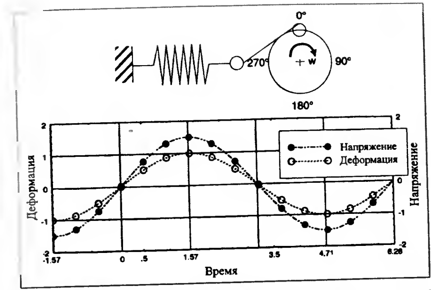


Рис.66. **Динамическое испытание: измерение напряжения в зависимости от заданной деформации для упругого твердого тела (пружины)**

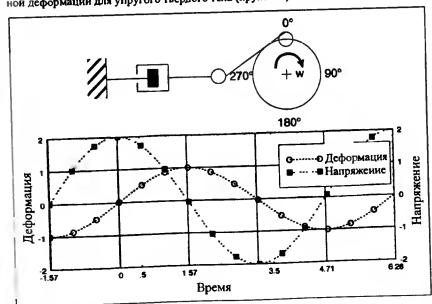


Рис.67. **Динамическое испытание: измерение напряжения в зависимости от заданной деформации для ньютоновской жидкости (демпфера)**

Из рис. 67 очевидно, что напряжение (реакция демпфера на сдвиг) отстает от деформации на 90°. Это отставание также может быть выражено через угол сдвига фаз $\delta = 90°$, на который заданная деформация опережает измеренное напряжение.

Уравнение (54) может быть переписано следующим образом:

$$\tau = \eta\omega\gamma_0\cos(\omega t) = \eta\omega\gamma_0\sin(\omega t + \delta). \qquad (55)$$

Всякий раз, когда деформация демпфера достигает максимума, скорость изменения деформации становится равной нулю ($\dot{\gamma} = 0$); когда же величина деформации, проходя через ноль, меняет знак с положительного на отрицательный, скорость ее изменения самая высокая, что приводит к максимальной величине напряжения.

Реакция тела называется упругой, если напряжение совпадает по фазе с деформацией. Если фаза между ними отличается на 90°, такое тело называют вязким. Если сдвиг угла фаз находится в пределах $0 < \delta < 90°$, такое тело называют вязкоупругим.

Модель Кельвина–Фойхта (рис. 68, кривая с точками в виде треугольников). Как было показано ранее, эта модель представляет собой комбинацию демпфера и спирали, соединенных параллельно. Общее напряжение равно сумме напряжений на обоих элементах, в то время как деформации равны.

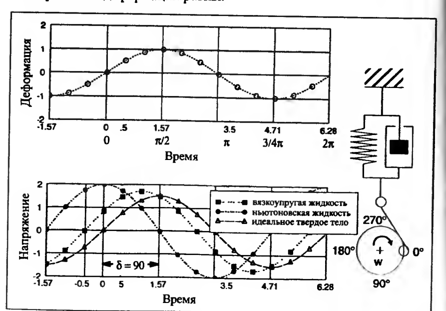


Рис.68. Динамические испытания вязкоупругой жидкости, ньютоновской жидкости и идеального твердого тела в режиме CR (модель Кельвина–Фойхта)

Уравнение состояния имеет вид

$$\tau = G\gamma + \eta\frac{d\gamma}{dt}. \qquad (56)$$

Введение синусоидальной зависимости деформации приведет к выражению

$$\tau = G\gamma_0\sin(\omega t) + \eta\omega\gamma_0\cos(\omega t). \qquad (57)$$

Из уравнения (57) следует, что реакция рассматриваемой модели, состоящей из двух элементов, – либо упругая ($\delta = 0$), либо вязкая ($\delta = 90°$).

Модель Максвелла (рис. 69, кривая с черными точками). Эта модель представляет собой комбинацию демпфера и спирали, соединенных последовательно, в которой общее напряжение равно напряжению на каждом элементе, а общая деформация есть сумма деформаций демпфера и спирали.

Уравнение состояния для этой модели имеет вид

$$\frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt}. \qquad (58)$$

Введение синусоидальной функции деформации дает

$$\frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = \omega\gamma_0\cos(\omega t) + \frac{G\lambda\omega}{1+\lambda^2\omega^2}\cos(\omega t). \qquad (59)$$

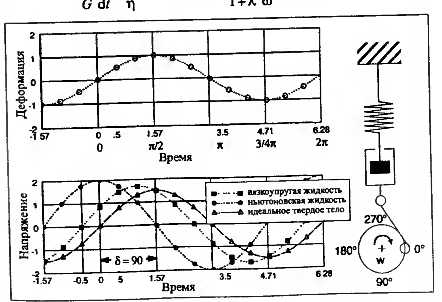


Рис. 69. Динамические испытания вязкоупругой жидкости, ньютоновской жидкости и идеального твердого тела в режиме CR (модель Максвелла)

В этом уравнении член $\lambda = \eta/G$ обозначает время релаксации. Как и в модели Кельвина–Фойхта, напряжение как отклик на синусоидальную деформацию определяется двумя составляющими: упругой синусоидальной волновой функцией с $\varphi = 0$ и вязкой косинусоидальной волновой функцией с $\varphi = = 90°$.

Реальные вязкоупругие жидкости (рис. 70, кривая с точками в виде черных квадратов) являются более сложными, чем тело Кельвина–Фойхта или жидкость Максвелла. Угол сдвига фаз у них находится в пределах $0 < \delta < 90°$, а величины G^* (см. ниже) и δ зависят от частоты.

В режиме CR-измерений деформация определяется амплитудой γ_0 и угловой скоростью ω:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t).$$

Результирующее напряжение характеризуется амплитудой напряжения τ_0 и углом сдвига фаз δ:

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta).$$

Угловая скорость связана с частотой колебаний следующим образом:

$$\omega = 2\pi f,$$

где частота f дана в Гц (1 Гц = цикл/с); размерность ω – 1/с или рад/с.

Значение ω, умноженное на время t, определяет угловую скорость как угловое отклонение в радианах: 2π соответствует полной окружности в 360°.

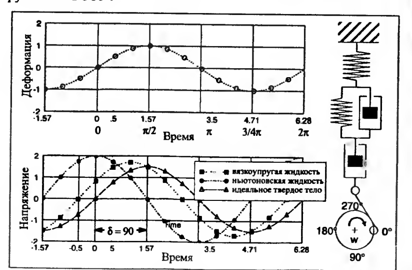


Рис 70. Динамические испытания вязкоупругой жидкости, ньютоновской жидкости и идеального твердого тела в режиме CR (модель Бюргера)

Обычно вводят термин "комплексный модуль G^*", который определяют как

$$G^* = \tau_0/\gamma_0.$$

Величина G^* представляет собой общее сопротивление образца приложенной деформации.

Необходимо напомнить, что у реальных вязкоупругих материалов как комплексный модуль, так и угол сдвига фаз δ зависят от частоты. Поэтому при нормальных испытаниях необходимо пройти определенный частотный интервал и получить зависимость измеренных величин G^* и δ от частоты. Прохождение частотного интервала означает, что частоту деформирования ступенчато увеличивают и на каждой ступени измеряют G^* и δ.

Развертка G^* и δ по частоте в пределах заданного интервала дает рабочие графики (рис. 71). Снижение δ в пределах всего диапазона от 0 до 90° в зависимости от частоты означает снижение вязкого и, соответственно, возрастание упругого вкладов в характеристику испытуемого образца. Заданная волновая функция деформации (в режиме CS–волновая функция напряжения) определяется по крайней мере по 150 экспериментальным точкам. Это в свою очередь, дает 150 значений напряжения, которые образуют синусоидальную волну, отличающуюся от волны деформации амплитудой и углом δ. Искомые величины G^* и δ для каждых вводимых значений γ_0 и ωt определяют методом "кросс-корреляции гармонических сигналов", который заложен в компьютерное программное обеспечение. Так как при любом новом значении частоты всегда необходимо получить один или два полных цикла, чтобы достичь

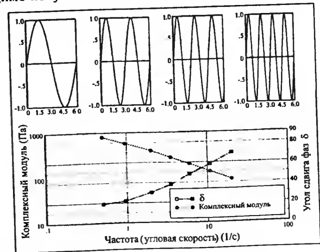


Рис. 71. Динамическое испытание: развертка по угловой скорости

равновесия, компьютерная программа обычно берет три цикла заданной волны, чтобы получить достоверные значения G^* и δ. Это значит, что при малых значениях частоты, например $\omega = 0{,}001\ c^{-1}$, для измерения одного значения G^* и одного значения δ необходимо 1000 с (около 16 мин) по одному циклу и более 3/4 ч – по трем циклам. В целях экономии времени такие испытания редко проводят при частотах ниже $0{,}01\ c^{-1}$.

Полученные на этом этапе результаты необходимо преобразовать в вязкую и упругую компоненты вязкоупругого поведения образца. Это лучше всего сделать посредством метода численного сглаживания Гаусса, часто используемого в математике и физике.

Применение метода численного сглаживания Гаусса для разделения вязкого и упругого поведения образцов, подвергнутых динамическим испытаниям (рис. 72). В этом методе пользуются комплексными числами, которые позволяют работать с корнем из отрицательного числа

$$\sqrt{-1} = i,$$

и комплексные числа могут быть представлены как векторы с действительными и мнимыми осями (компонентами)

Комплексный модуль G^* может быть определен следующим образом:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0(t)}{\gamma_E(t)}. \quad (60)$$

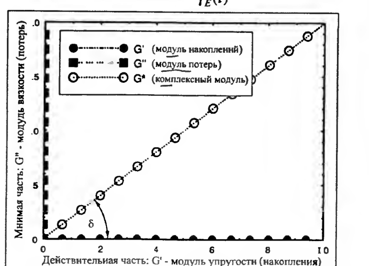


Рис.72. Индикация G' и G'' на гауссовой комплексной плоскости; δ – угол наклона (угол сдвига фаз)

В этом уравнении величины G' и G'' обозначают:

$G' = G^* \cos\delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\cos\delta$ – модуль упругости, или модуль накопления;

$G'' = G^* \sin\delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\sin\delta$ – модуль вязкости, или модуль потерь

Термин "модуль накопления" указывает на то, что энергия напряжения была временно запасена в процессе испытания, но она может быть впоследствии возвращена. Термин "модуль потерь" говорит о том, что энергия, использованная для инициирования течения, необратимо перешла в теплоту ("потеряна")

Если вещество чисто вязкое, то угол сдвига фаз $\delta = 90°$:

$$G' = 0, \text{ и } G'' = G^*.$$

Если вещество чисто упругое, то угол сдвига фаз $\delta = 0$:

$$G' = G^*, \text{ и } G'' = 0.$$

Из комплексного модуля G^* можно определить комплексную вязкость η^*:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}\frac{1}{\omega}. \quad (61)$$

Комплексная вязкость отражает общее сопротивление динамическому сдвигу. Ее также можно разложить на две компоненты – запасенную (мнимую) вязкость η'' (упругая компонента) и динамическую вязкость η' (вязкая компонента):

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\frac{1}{\omega}\right)\sin\delta;$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\frac{1}{\omega}\right)\cos\delta.$$

Эти уравнения также могут быть использованы для определения комплексной податливости J^* с ее действительной и мнимой компонентами:

$$J^* = 1/G^* = J' + iJ''. \quad (62)$$

Напряжение, возникающее в образце при динамических испытаниях, теперь может быть записано в терминах либо модулей, либо вязкостей:

$$\tau = G'\gamma_0\sin(\omega t) + G''\gamma_0\cos(\omega t);$$

$$\tau = \eta''\gamma_0\omega\sin(\omega t) + \eta'\gamma_0\omega\cos(\omega t).$$

Современное расчетное программное обеспечение позволяет преобразовать G^* и δ в соответствующие действительные и мнимые компоненты G' и G'', η' и η'' или J' и J''. Развертка по диапазону

частот позволяет получить зависимости модулей, вязкостей и податливостей от частоты.

Зависимость динамических данных от угловой скорости. Реальные вещества не являются ни телами Кельвина–Фойхта, ни максвелловскими жидкостями, а представляют собой сложную комбинацию этих основных моделей. Чтобы оценить динамические характеристики реальных веществ, полезно рассмотреть поведение этих двух основных моделей при изменении угловой скорости

При динамическом испытании тела Фойхта модули выражаются следующим образом: G' прямо связан с модулем пружины G, тогда как $G'' = \eta\omega$ (рис. 73).

Из этого следует, что G' не зависит от частоты, тогда как G'' линейно связан с частотой. При низких частотах поведение этого модельного вещества определяется поведением его пружины, т. е. упругая компонента G' превышает вязкую компоненту G''. При промежуточной частоте величины обеих компонент равны, а при высоких частотах вязкая компонента становится преобладающей.

117 Используя равенство $\lambda = \eta/G$, приведенное выше уравнение можно преобразовать

$$G'' = G\omega\lambda.$$

При динамическом испытании жидкости Максвелла модули в функции $\omega\lambda$ выражаются соотношениями

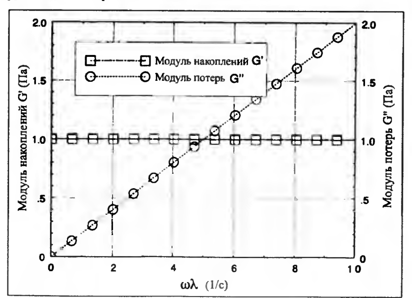


Рис. 73. Динамическое испытание тела Фойхта

$$G' = \frac{G\omega^2\lambda^2}{1+\omega^2\lambda^2}; \tag{63}$$

$$G'' = \frac{G\omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2}. \tag{64}$$

Когда член $\omega\lambda$ становится очень малым, используют член $\lambda = \eta/G$ (вязкость демпфера/модуль пружины), тогда

$$G' = G\omega^2\lambda^2 \text{ и } G'' = G\lambda\omega = \eta\omega.$$

Когда член $\omega\lambda$ становится очень большим, тогда

$$G' = G \text{ и } G'' = \frac{G}{\eta\omega} = \frac{1}{\omega\lambda} = \frac{G}{\eta\omega}$$

При низких частотах вязкая компонента G'' выше, чем упругая G' Максвелловская модель реагирует точно так же, как и ньютоновская жидкость, так как для реакции демпфера имеется достаточно времени, чтобы успеть отреагировать на заданную деформацию. При высоких частотах положения G' и G'' меняются местами: модельная жидкость реагирует точно так же, как и единичная спираль, поскольку демпфер не успевает реагировать на заданную деформацию.

Такое поведение представлено на рис. 74. На этом графике в двойных логарифмических координатах приведены зависимости

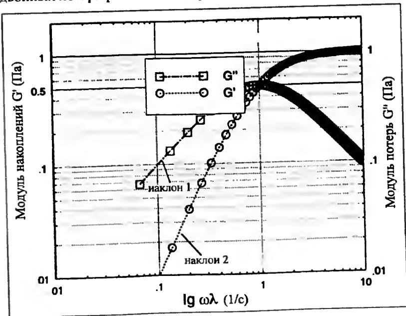


Рис. 74. Динамическое испытание жидкости Максвелла

обоих модулей в функции ωλ. При низких частотах кривая запасенного модуля G' возрастает линейно с наклоном $\operatorname{tg} \alpha = 2$ и при высокой частоте асимптотически достигает величины модуля пружины G. Кривая модуля потерь G'' сначала также линейно возрастает ($\operatorname{tg} \alpha = 1$), достигая максимума при $\omega\lambda = 1$, а затем падает ($\operatorname{tg} \alpha = -1$). При $\omega\lambda = 1$ оба модуля равны.

При оценке результатов динамических испытаний представляют интерес частота, при которой пересекаются кривые обоих модулей, и наклон частотных зависимостей, особенно при низких частотах.

Для очень низких значений угловой скорости по величине G'' можно оценить динамическую вязкость демпфера $\eta = G''/\omega$ и время релаксации $\lambda = 1/(G''\omega)$.

Соотношение Кокса–Мерца. Два ученых, которые дали этому соотношению свое имя, эмпирически установили, что вязкость при стационарном сдвиге, измеренная в зависимости от скорости сдвига, может быть непосредственно связана с динамической комплексной вязкостью η^*, измеренной как функция угловой скорости:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*.$$

Было обнаружено, что это соотношение справедливо для многих расплавов и растворов полимеров, но редко дает приемлемые результаты для суспензий.

Преимущество соотношения Кокса–Мерца состоит в том, что технически проще работать с частотой, чем со скоростями сдвига. На ротационных вискозиметрах невозможно проводить испытания расплавов и растворов полимеров при высоких скоростях сдвига из-за проявления эластичности – эффекта Вайссенберга. Поэтому вместо измерений кривой течения при стационарном сдвиге проще провести динамические испытания и использовать комплексную вязкость.

Определение области линейной вязкоупругости. В разделе, описывающем испытания ползучести и восстановления, было показано, насколько важно проводить измерения в области линейной вязкоупругости. Эта область имеет также большое значение и при динамических испытаниях. Чтобы определить границу между линейной и нелинейной областями вязкоупругости, проведем одно простое исследование.

Вместо динамических испытаний с фиксированной амплитудой напряжения или деформации и разверткой по частоте может быть выполнено другое – с фиксированной частотой в 1 Гц и с разверткой по амплитуде. Амплитуда автоматически ступенчато возрастает после достижения установившихся значений деформации (напряжения). В результате подобных измерений получают зависимость G^* от амплитуды.

На схематической диаграмме (рис 75) кривая комплексного модуля сначала проходит параллельно оси абсцисс (в данном примере

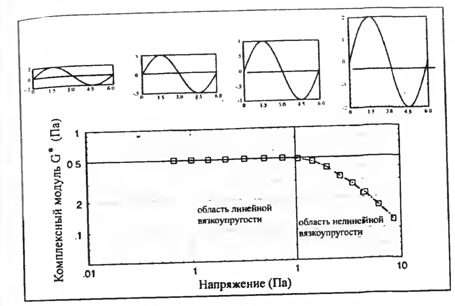


Рис. 75. Динамическое испытание: развертка по амплитуде напряжения

$\lg G^* = 0{,}5$ и на этом участке не зависит от амплитуды), а при $\lg \tau_0 = 1$ начинает снижаться.

Область линейной вязкоупругости ограничена таким интервалом амплитуд, в котором значение G^* постоянно. В теории линейной вязкоупругости соответствующие уравнения являются линейными дифференциальными уравнениями и коэффициенты дифференциалов по времени являются постоянными, т. е. материальными константами. Выход за пределы области линейной вязкоупругости при использовании более высоких амплитуд и, следовательно, повышенных напряжений означает появление неучитываемых отклонений результатов измерений, связанных с выбором параметров испытаний и применяемой аппаратуры. При таких условиях образец деформируется до момента, когда физические связи между молекулами или агрегатами разрушаются, наступает сдвиговое разжижение, и бóльшая часть вводимой энергии необратимо переходит в теплоту.

Нужно отметить следующее. Так как чрезвычайно важно определить область линейной вязкоупругости, любые динамические испытания неизвестных образцов необходимо начинать с развертки по амплитуде напряжения.

Определив амплитуду, при которой измерения данного образца действительно не выходят за пределы области линейной вязкоупругости, можно переходить к дальнейшим испытаниям, используя

развертку по частоте для измерения вязкоупругого поведения образца.

В большинстве случаев образцы в производственных условиях подвергаются высоким деформациям, при которых проявляется нелинейное вязкоупругое поведение этих материалов Имеет смысл сопоставить результаты измерений как линейной, так и нелинейной вязкоупругости образцов для оценки их поведения при переработке.

4.3.4.3. Цель динамических испытаний

Изучение молекулярной структуры расплавов термопластичных полимеров. Расплавы полимеров могут различаться средней молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, как, например, три типа полиэтилена, представленные на рис. 76. Кроме того, высокомолекулярные полимеры различаются содержанием длинноцепных разветвлений, которое зачастую является решающим фактором, определяющим их перерабатываемость. Молекулярная структура имеет непосредственное отношение к реологическому поведению расплавов, и можно ожидать некоторой корреляции между результатами реологических испытаний, структурными элементами индивидуальных макромолекул и взаимодействием миллионов макромолекул в любом элементе объема расплава. Все три образца полиэтилена были испытаны в измерительной системе плоскость–плоскость CS-реометра в динамическом режиме в диапазоне угловой скорости (частоты) от 0,1 до 10 Гц при температуре 200 °С.

На рис. 76 приведены значения молекулярных масс и кривые молекулярно-массового распределения (ММР) полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с наиболее высокой средней молекулярной массой, но очень широким молекулярно-массовым распределением

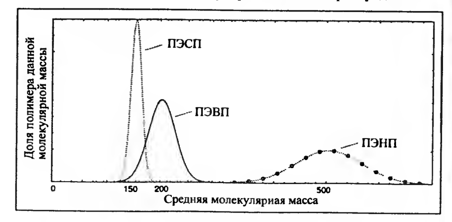


Рис. 76. Кривые молекулярно-массового распределения трех образцов ПЭ

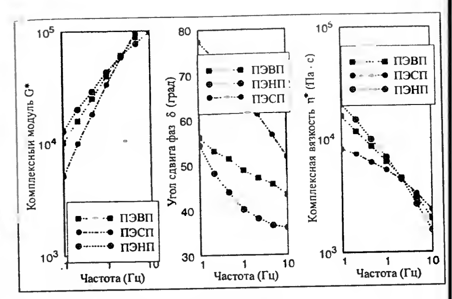


Рис. 77. Динамические испытания трех образцов ПЭ

и полиэтилена средней плотности (ПЭСП), который обладает гораздо меньшей средней молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. ПЭНП можно рассматривать как смесь, содержащую вполне приемлемое количество молекул как с очень высокой, так и с очень низкой молекулярной массой. Последние могут действовать в качестве своего рода низковязких смазок по отношению к остальному полимеру, тогда как первые могут выступать в качестве дополнительного фактора, повышающего упругость. Можно предположить, что низкомолекулярные добавки в ПЭНП будут сильно изменять его поведение при динамических испытаниях по сравнению с поведением ПЭСП с более однородной молекулярной структурой.

На рис. 77 приведены частотные зависимости комплексного модуля, угла сдвига фаз и комплексной вязкости для этих полимеров. Они явно отличаются друг от друга

1) с возрастанием частоты кривые комплексного модуля и кривые комплексной вязкости пересекаются, т. е. при низкой частоте модуль и вязкость ПЭСП ниже, чем ПЭНП, но при высокой частоте наблюдается обратная картина;

2) у обоих полимеров заметно снижение угла сдвига фаз δ при увеличении частоты, т. е. их реакция изменяется от более вязкой к более упругой, но в случае ПЭСП это снижение начинается при более низких частотах и при более высоком уровне вязкости, чем у ПЭНП.

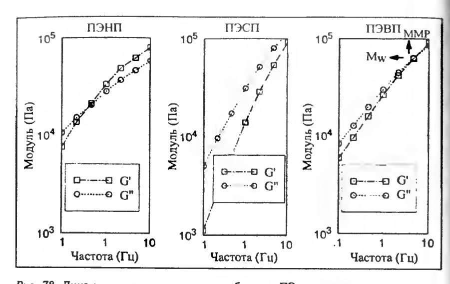


Рис. 78. Динамические испытаиия трех образцов ПЭ, показывающие, иасколько различаются их модули G' и G''

На графиках, представленных на рис. 78, особое внимание следует обратить на частотные функции модулей G' и G''. При сравнении соответствующих диаграмм ПЭСП и ПЭНП можно заметить, что точки пересечения частотных зависимостей G' и G'' различаются по частоте на два десятичных порядка. Уже при частоте менее 1 Гц ПЭНП становится в большей степени упругим, чем вязким, тогда как ПЭСП остается скорее вязким, чем упругим, при частотах более 10 Гц. Экстраполяция показывает, что пересечение зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ происходит при 50 Гц.

Как можно видеть из рис. 77, ПЭВП занимает среднее положение по сравнению с двумя другими полимерами. Результаты динамических испытаний показывают следующую тенденцию: увеличение средней молекулярной массы M_w сдвигает точку пересечения G' и G'' в область низких частот, а расширение молекулярно-массового распределения (ММР) сдвигает точку пересечения к более высоким значениям модулей (см. верхний правый угол диаграммы ПЭВП на рис. 78).

Приведенные результаты испытаний показывают, что различие в молекулярной структуре полимеров может служить "дактилоскопическим отпечатком" на частотных зависимостях модулей, угла сдвига фаз и комплексной вязкости. Сравнение с результатами, полученными для полимеров с хорошо определенной структурой, придает этим данным самостоятельную научную ценность.

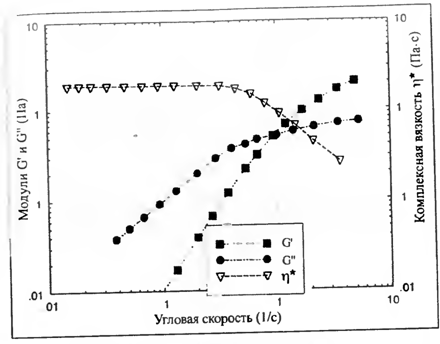


Рис. 79. Динамическое испытаиие термопластичиого расплава

Скейлинговое сопоставление подобных результатов с данными для стандартного полимера позволяет использовать динамический метод для контроля качества и классификации полимеров, а затем связывать какие-либо изменения, например, с расширением ММР или с долей длинноцепных разветвлений.

Распознавание расплавов термопластов и сшитых полимеров с помощью динамических испытаний. Расплавы термопластов (рис. 79) при воздействии синусоидальных напряжений проявляют упругую реакцию и вязкое течение. При низких угловых скоростях кривая $G''(\omega)$ возрастает (tg $\alpha = 1$), кривая $G'(\omega)$ также возрастает, но более круто (tg $\alpha = 2$). При низких значениях ω кривая $G''(\omega)$ лежит значительно выше кривой $G'(\omega)$. Частотные зависимости обоих модулей пересекаются при определенном значении угловой скорости, которая характеризует структуру полимера. При более высоких угловых скоростях упругая реакция полимера (G') превышает вязкую (G''). На частотной зависимости комплексной вязкости видно наличие ньютоновской области при низких частотах, а затем, при дальнейшем повышении частоты, вязкость начинает снижаться: поведение комплексной вязкости аналогично поведению динамической вязкости в режиме установившегося течения,

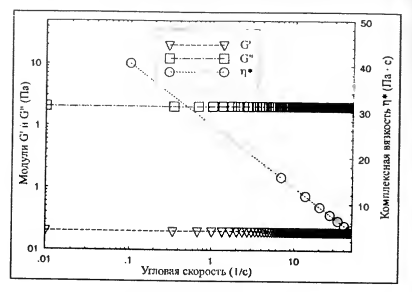


Рис. 80. Динамнческие испытания полностью сшитого полнмера

где также происходит снижение вязкости с увеличением скорости сдвига

Когда термореактивные полимеры или резиновые компаунды полностью отверждают или вулканизуют (рис. 80), они превращаются в твердое тело, т. е. под действием напряжения элементы их объема больше не могут необратимо изменять свое положение до тех пор, пока вся масса не перемелется в порошок и, таким образом, разрушится. В результате процесса сшивания показатель степени n степенного закона (уравнение Оствальда–де Виля) изменяется, например, от 1/2 до 0. Это значит, что кривая вязкости (зависимость вязкости от угловой скорости в двойных логарифмических координатах) представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой $\text{tg}\ \alpha = -1$. Положение модулей по отношению друг к другу также меняется: кривая G' становится прямой линией, параллельной оси абсцисс (ось ω), и располагается гораздо выше кривой G''. Эти две кривые более не пересекаются, т. е. значения модулей отвержденного материала не зависят от угловой скорости и упругая реакция на напряжение существенно превышает вязкую.

* Вряд лн сдвиговые испытания могут быть полезны для сильно сшнтых полимеров из-за потери контакта с измерительными поверхностями или разрушения сплошности. Для таких систем предпочтительиее пенетрация (вдавливание) индеитора в образец, проведение статических (ползучесть) или динамическнх (модулн) испытаний. – *Прим. ред. перевода.*

Полагают, что уровень кривой G' связан с количеством поперечных связей на макромолекулу*.

Контроль процесса сшивания термореактивных полимеров с помощью динамических испытаний. Реометрия в режиме постоянного напряжения (CS-режим) представляет собой очень простой и информативный метод исследования процесса сшиваиия макромолекул. Имеет смысл сравнить его с другим методом исследования отверждения, когда используют лабораторный смеситель с постоянно вращающимся ротором, погруженным в отверждающийся полимер. Такое исследование показывает, что при этом протекают два противоположных процесса: возрастание вязкости вследствие химического отверждения и механическая деструкция массы под действием вращающегося ротора, который превращает ее в порошок, уже не способный к плавлению

Для термореактивных полимеров, молекулы которых, если предоставить достаточное время, могут свободно сшиваться вплоть до полного отверждения образца, динамический метод исследования отверждения является неразрушающим. Применение измерительной системы в виде параллельных плоскостей имеет дополнительное преимущество, заключающееся в относительно простом удалении из иее отвержденного дископодобного образца. Если между пластиоами установлен зазор в один или два миллиметра, требуется всего лишь несколько миллилитров образца для испытаиий. Образец быстро нагревается до задаииой температуры, и эту температуру легко поддерживать постоянной в течение всего периода измерения.

На рис. 81 (вверху) показаны температура расплава и комплексный модуль как функции времени. Значение G^* возрастает в результате процесса отверждения. Это также видно из нижней части рисуика: угол сдвига фаз δ уменьшается от $\delta = 90°$ (абсолютно вязкое тело) до $\delta < 35°$. Это испытание оканчивается раньше, чем этот угол достигает предельно низкого уровня $\delta = 0$ (полностью отвержденное тело). Комплексная вязкость с увеличеиием температуры расплава сначала снижается, а затем, как и должно быть, возрастает.

На рис. 82 представлены сравнительные данные для двух термореактивных смол, заметно различающихся скоростями отверждения, как это следует из зависимостей комплексной вязкости η^* и угла сдвига фаз δ от времени.

Контроль восстановления тиксотропной структуры геля после ее разрушения при заданной скорости сдвига. Как было упомянуто в разд. 9.1, тиксотропные образцы имеют слабую структуру, которая под воздействием постоянного или динамического сдвига

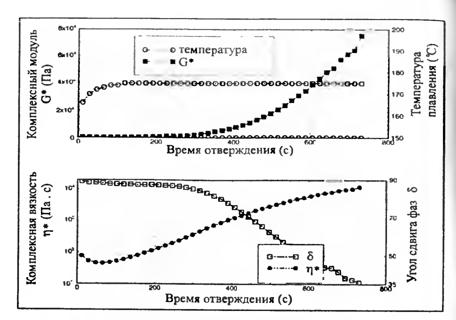


Рис. 81. Динамическое испытание термореактивного полимера

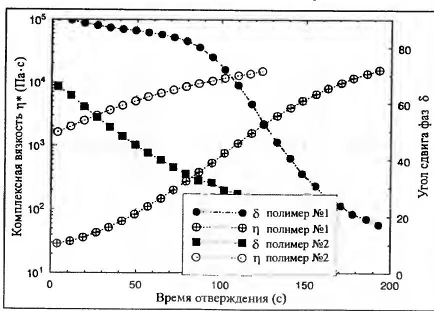


Рис. 82. Динамическое испытание: отверждение двух термореактивных полимеров

может быть временно разрушена, что заметно по падению вязкости в процессе сдвига. Характеристической особенностью таких тиксотропных объектов, как краски, мыльная пена, студни или кетчуп, является способность восстанавливать свою первоначальную структуру геля после их выдержки некоторое время в покое. Перестройка этой структуры и увеличение вязкости сильно зависят от времени. На практике, например в случае красок, скорость восстановления структуры имеет очень большое значение, так как нанесенный слой может стечь по вертикальной стене прежде, чем покрытие загустеет настолько, чтобы этого не произошло.

На рис. 83 показаны две фазы испытания по разрушению и восстановлению сильно тиксотропного лосьона для тела. В предварительном испытании определили оптимальные условия (скорость сдвига и время сдвига), необходимые для полного разрушения тиксотропной структуры, т. е. для превращения геля в золь. Разрушение структуры можно проконтролировать по зависимости вязкости от времени сдвига. В данном примере продолжительность сдвига и/или приложенная скорость сдвига были недостаточны для того, чтобы вязкость достигла постоянного уровня.

После необходимой настройки прибора для проведения первой фазы испытания (разрушение структуры) образца на реометре, работающем в CR-режиме, с помощью программного обеспечения

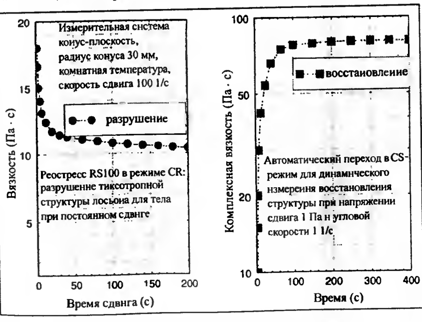


Рис. 83. Разрушение и восстановление тиксотропной структуры лосьона

можно автоматически включить реометр в CS-режим и использовать динамические испытания для изучения второй фазы – восстановления. По заданной программе можно построить, как и в данном случае, зависимость комплексной вязкости η^*, а также модулей G' или G'' от времени. Данный образец лосьона восстанавливает свою структуру преимущественно в пределах одной минуты, тогда как для печатных красок восстановление структуры может происходить в течение нескольких часов.

Динамические испытания очень хорошо подходят для контроля перестройки тиксотропной структуры, потому что под действием малых амплитуд напряжения и средних частот система связей между молекулами или частицами может свободно перестраиваться. Только такие CS-реометры, как Реостресс 100, снабжены воздушными подшипниками и способны обеспечить достаточно высокую чувствительность при контроле изменения модулей и фазовых углов как функций времени восстановления тиксотропной структуры.

5. СООТВЕТСТВИЕ МЕЖДУ СКОРОСТЯМИ СДВИГА ПРИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ И ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ

Зависимость вязкости от скорости сдвига у многих неньютоновских жидкостей, таких, как краски, пищевые полуфабрикаты или расплавы полимеров, совершенно удивительна: как и в случае расплавов ПММА (см. рис. 15), их вязкость может падать на три десятичных порядка при изменении скорости сдвига на шесть или более десятичных порядков. Этот, уже и без того достаточно широкий, интервал вязкости может быть еще шире. Например, если образцы обладают пределом текучести, то при напряжениях ниже этого предела их вязкость бесконечно велика. Единичная оценка вязкости какого-либо образца при одной скорости сдвига имеет ограниченную ценность и не дает информации о строении образца и способности его к переработке. Узкий набор условий испытания с определенными значениями напряжения и скорости сдвига применяется лишь для быстрого сравнения образцов, подобных друг другу.

Если инженер хочет использовать экспериментальные данные по вязкости, чтобы выбрать двигатель для привода смесителя или экструдера, или химик на фабрике красок хочет тщательно разобраться в таких процессах, как окраска кистью или нанесение покрытий, которые могут стекать с вертикальных стен, то они должны оценить скорости сдвига, соответствующие этим реальным процессам, чтобы результаты измерений вязкости имели реальный смысл. Ниже представлен ряд примеров, в которых путем простых расчетов была проведена оценка значений скоростей сдвига, часто встречающихся на практике. Ввиду того что каждый специалист, как обычно, задает параметры технологического процесса с некоторыми допусками, вполне вероятно, что расчетные значения скоростей сдвига, полученные разными специалистами, могут отличаться друг от друга. Поэтому при такой приблизительной оценке скоростей сдвига разность между 1260 и 1280 $с^{-1}$ не имеет значения. В большинстве случаев достаточно знать, что скорость сдвига при окраске малярной кистью составляет примерно 5000 $с^{-1}$, а не 50 или даже 0,5 $с^{-1}$.

При оценке скоростей сдвига, соответствующих тем или иным технологическим процессам или типичным случаям применения материалов, важно отметить, что почти всегда разные стадии одного и того же процесса производства или применения материалов характеризуются совершенно разными скоростями сдвига.

Ниже приведены три примера для иллюстрации этого положения.

5.1. Скорости сдвига при переработке полимеров

В десятках книг по технологии полимеров приводятся значения скоростей сдвига для основных технологических процессов:

Прямое прессование .... До 100 $с^{-1}$
Экструзия профилей (в головке) .... До 1000 $с^{-1}$
Литье под давлением (в литнике)............ До 10 000 $с^{-1}$

Это, по-видимому, очень упрощенный взгляд на действительность. Скорости сдвига имеют место не только в головке экструдера, но и на всех других стадиях процесса переработки, при течении в экструдере или в термопластавтомате. Например, в процессе экструзии имеет место множество скоростей сдвига: при течении расплава вдоль канала шнека, при перемешивающем течении, перпендикулярном к оси канала, и при обратном потоке от любого витка шнека к ведущим канавкам. Элементы объема расплава полимера в любой точке канала шнека одновременно подвергаются различным типам течения, которые характеризуются необычайно широким диапазоном скоростей сдвига – приблизительно от 0,01 до 1000 $с^{-1}$. В этих условиях трудно определить реально существующую вязкость элементов объема, находящихся в состоянии трехмерного напряжения, и тем самым предвидеть, хороши или плохи будут условия переработки в дозирующей части шнека экструдера (например, вероятный уровень однородности расплава), отнесенные к верхней или нижней границе данного интервала скоростей сдвига.

На различных стадиях такого процесса, как заполнение литьевой формы термопластавтомата, не существует какой-либо одной единственной скорости сдвига, а имеет место диапазон скоростей сдвига, часто перекрывающий более четырех десятичных порядков: впрыскивание через литьевое отверстие капиллярного типа – до 10 000 $с^{-1}$, течение при заполнении литьевой формы – примерно 100–1000 $с^{-1}$ и течение после снятия давления (для обеспечения полного заполнения литьевой формы и предотвращения температурной усадки горячего расплава в холодной форме) – менее 1 $с^{-1}$.

Расплавы полимеров являются не только вязкими, но и в значительной степени упругими жидкостями. Упругие деформации молекул и/или элементов объема со временем будут релаксировать. Наиболее значительная релаксация происходит сразу после того, как полимер переходит в состояние покоя по завершении экструзии, или когда сформованную деталь извлекают из формы. В листовых или экструдированных изделиях из высокомолекулярных полимеров, охлажденных до комнатной температуры, упругие деформации (элементы типа растянутых спиралей) "замораживаются" в отвержденном полимере. При комнатной температуре спад внутренних напряжений протекает в течение длительного периода времени (часы, дни или, возможно, недели) путем, известным как "микротечение" на молекулярном уровне, что приводит к искажению размеров изделий (короблению) или образованию микротрещин ("крейзов") в прозрачных деталях. Более вязкие компоненты полимерной композиции, которые достигают очень высокой вязкости при почти нулевой скорости сдвига, когда экструдат переходит в состояние покоя, оказывают противодействие и тормозят процесс снятия внутренних напряжений. Даже в полиэтиленах при температуре расплава около 205 °С вязкость при нулевой скорости сдвига η_0 составляет примерно 10^6 Па · с, а при более низких температурах она становится гораздо выше. Скорость сдвига, соответствующая процессу релаксации, близка к 10^{-5} $с^{-1}$, что отвечает периоду релаксации примерно в 28 ч.

В этих условиях спад упругих напряжений в термопластичных полимерах или каучуковых композициях представляет собой достаточно длительный процесс.

Рассмотренные выше значения скоростей сдвига, соответствующие обоим технологическим процессам – переработке полимеров и снятию "замороженных" напряжений, – могут перекрывать диапазон почти в 10 десятичных порядков (рис. 84). Ни один из существующих реометров не может работать в таком широком диапазоне скоростей сдвига, не говоря уже о том, что измерение кривой вязкости в таком интервале скоростей сдвига потребует очень длительных испытаний.

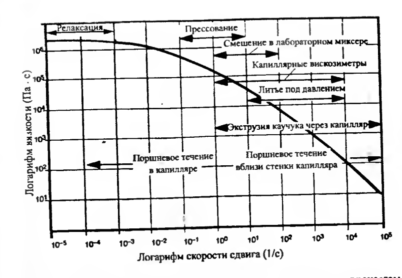


Рис. 84. Скорости сдвига, соответствующие различным технологическим процессам

Если в процессе исследования полимеров или при техноло-гическом контроле в производстве возникает необходимость измерения вязкости в таком широком диапазоне скоростей сдвига, используют несколько ротационных и капиллярных реометров. Каждый из них в лучшем случае охватывает диапазон скоростей сдвига около трех десятичных порядков. Ротационные и капиллярные вискозиметры сконструированы таким образом, чтобы охватить разные области полного диапазона скоростей сдвига, поэтому при совместном использовании они могут перекрыть требуемый диапазон скоростей сдвига (рис. 85).

Отклонения от стандартной кривой вязкости на нижней или верхней границе интервала скоростей сдвига должны быть проверены и рассортированы по степени их технической значимости, например по отношению к однородности расплава, разбуханию струи экструдата или долговременной стабильности размеров профилей и других деталей, полученных методом экструзии или прессования

Вопрос о том, какая скорость сдвига соответствует конкретной технологии переработки полимеров, не может быть разрешен в общей форме. Необходимо рассматривать отдельные аспекты или фазы каждого производственного процесса.

! Необходимость очень широкого интервала скоростей сдвига для правильного описания реологического поведения неньютоновских жидкостей в условиях установившегося течения дополняется широкой областью частот, применяемых для исследования вязкоупругих

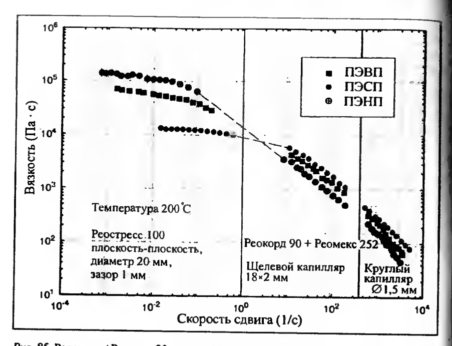


Рис. 85. Реостресс+Реокорд 90: кривые вязкости трех образцов ПЭ

веществ при динамических испытаниях. Так как особенности молекулярной структуры лучше всего проявляются при очень низких величинах ω, а упругость превышает вязкость только при высоких частотах, частотный диапазон, в котором следует проводить измерения, часто превышает шесть десятичных порядков. Интервал частот, фактически доступный для исследования, может быть расширен с помощью принципа температурно-временно́й суперпозиции Вильямса–Лэндела–Ферри (как показано в разд. 8) до десяти порядков и при этом общее время измерения остается в разумных пределах.

5.2. Нанесение слоя латекса непрерывным способом при производстве ковров

Качество ковровых покрытий машинного изготовления часто повышают путем нанесения слоя вспененного латекса на нижнюю поверхность ковра. Это создает ощущение мягкости при ходьбе по такому ковру В данном разделе непрерывный процесс нанесения такого латекса рассмотрен по стадиям, которые характеризуются разными скоростями сдвига.

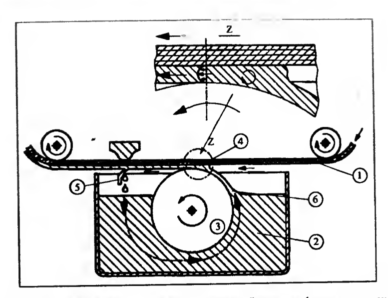


Рис. 86. Схема оборудования для нанесения покрытий на ковры (пояснение в тексте)

Нанесение латекса происходит следующим образом (рис. 86). Ковер *1* разматывают с барабана и пропускают над большой емкостью *2*, наполненной латексом. Вращающийся цилиндр *3*, частично погруженный в латекс, увлекает слой латекса и наносит его на нижнюю сторону ковра в точке *4*. Сэндвич из ковра и слоя латекса проходит над ракельным ножом *5* с заранее установленной шириной зазора, что обеспечивает одинаковую толщину слоя латекса. Весь избыток латекса, не прошедший через ракель, стекает обратно в емкость, после чего вновь медленно возвращается в область *6*, где цилиндр *3* вводит его в новый цикл нанесения слоя.

Если принять скорость движения ковра равной 60 м/мин и калибр ракельного ножа 0,5 мм, то скорость сдвига в слое латекса в точке *5* будет близка к 200 $с^{-1}$. Латекс, стекающий за счет силы тяжести обратно в емкость *2*, перемещается в зону *6*, и скорость сдвига, соответствующая этому течению, не превышает 0,01 $с^{-1}$. Скорость сдвига в точке *4* нельзя определить простым делением скорости движения ковра на толщину слоя латекса, так как предполагается, что скорость ковра и линейная скорость на поверхности цилиндра *3* равны. Некоторая скорость сдвига могла бы возникнуть только из-за разности скоростей. Однако ковер и поверхность цилиндра образуют клин, в котором латекс тянется, отчего в точке *4* возникает давление, благодаря которому создается более или менее параболический профиль скоростей течения латекса в зазоре между поверхностями нижней стороны ковра и цилиндра, движущимися

с равными скоростями. Такой профиль скоростей, как известно из капиллярной реометрии, связан с характерной скоростью сдвига, которая в данном случае может находиться в пределах от 1 до 10 $с^{-1}$.

Представляя этот пример нанесения покрытия на ковер, необходимо обратить внимание читателя на тот факт, что для очень многих процессов, с которыми мы сталкиваемся в производстве, характерна не одна единственная скорость сдвига, а диапазон скоростей сдвига, который во многих случаях перекрывает 3–4 десятичных порядка. Если вязкость в точке *5* при данной скорости сдвига велика, то высокое и, возможно, слишком высокое растягивающее напряжение действует на ковер, который протягивают через зазор ракельного ножа. Если при сдвиге вязкость сильно снижается, слишком много латекса стекает в этом зазоре. Если латекс, стекающий обратно в емкость, слишком сильно загустевает при почти нулевой скорости сдвига, то цилиндр *3* не может поднять достаточное количество латекса, поэтому его поверхность остается почти сухой, и к точке *4* поступает недостаточное количество латекса.

Описанный выше процесс может быть проведен неудачно как из-за слишком низкой вязкости при высокой скорости сдвига, так и, в равной степени, из-за слишком высокой вязкости при низкой скорости сдвига. Анализ различных стадий производственного процесса должен привести к правильной оценке скоростей сдвига на каждой стадии.

5.3. Особенности пробочного режима течения

Ежедневный опыт показывает, что зубная паста выдавливается из тюбика в виде цилиндра, который, будучи полутвердым, просто садится на щетинки зубной щетки. Зубные пасты, как и многие другие жидкости, такие как высоконаполненные расплавы полимеров или каучуковые композиции, содержащие в некоторых случаях более 30% углеродной сажи, характеризуются отчетливо выраженным пределом текучести. Экструзия их через капилляры часто сопровождается необычным профилем скоростей, который существенно отличается от параболического профиля скоростей ньютоновских жидкостей (рис. 87). Если напряжение, уменьшающееся по направлению от стенки капилляра к его центру, падает ниже предела текучести, как, например, у зубной пасты, то центральная часть выдавливаемой массы движется вперед как твердая пробка. В массе, которая находится внутри пробки, не возникает сдвигового напряжения, и ее вязкость бесконечна. Реальный сдвиг концентрируется в наружном кольцевом слое массы между внутренней пробкой и стенкой капилляра (толщиной иногда в доли миллиметра), в результате чего вязкость этой части массы сильно снижается. Часто этот кольцевой слой действует как своего рода низковязкая

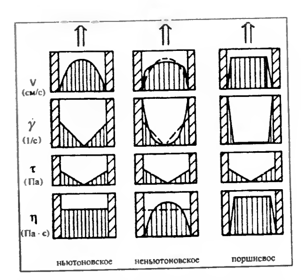


Рис. 87. Течение жидкостей с различным реологическим поведением в капиллярах

"смазка" при экструзии внутренней пробки. Высокий сдвиг может дополнительно привести к фазовому разделению водной композиции, выдавливая тонкий слой воды, которая служит дополнительной смазкой для внутренней пробки.

Расчет скорости сдвига и вязкости материалов, проявляющих пробочный характер течения, по обычным уравнениям Хагена–Пуазейля для течения ньютоновских жидкостей приводит к совершенно ошибочным результатам. В этом случае расчет любой "средней" скорости сдвига по сечению капилляра не имеет смысла.

Величины предела текучести при нулевом сдвиге и свойства массы при высокой скорости сдвига были измерены в рабочем зазоре ротационных реометров с учетом того, что скорости сдвига жидкостей, склонных к развитию пробочного течения, составляют не 500 или 1000 $с^{-1}$, а "нуль" в центре пробки и, возможно, 10^4 или даже 10^5 $с^{-1}$ – в кольцевом слое вблизи стенки капилляра.

5.4. Примеры оценки скоростей сдвига, соответствующих некоторым типичным технологическим процессам

В данном случае величины скоростей сдвига могут быть определены с коэффициентом точности в пределах порядка. Такая оценка проводится по уравнению

$$\text{Скорость сдвига} = \frac{\text{максимальн ая скорость}}{\text{размер зазора}} = v/y$$

5.4.1. Нанесение лакокрасочных покрытий

Обычно в технологии лакокрасочных покрытий имеют дело с широким диапазоном скоростей сдвига. Поэтому лакокрасочные покрытия при нанесении подвергаются воздействию как очень высоких, так и очень низких скоростей сдвига (рис. 88).

Когда краску вычерпывают из бидона. скорость сдвига может достигать 10 c^{-1}.

В процессе нанесения краски (рис. 89) кисть может двигаться по поверхности со скоростью v = 1000 мм/с. Толщина слоя краски принимается равной y = 0,2 мм. Тогда скорость сдвига при нанесении кистью составляет

$$\dot{\gamma} = v/y = 1000/0{,}2 = 5000\ c^{-1}$$

При распылении краски давлением воздуха из сопла пистолета скорость сдвига приблизительно равна 50 000 c^{-1}.

Лакокрасочное покрытие, нанесенное кистью на вертикальную стенку, стремится стечь под влиянием силы тяжести (рис. 90). Напряжение сдвига на стенке τ_w, которое существует на границе между слоем покрытия и стенкой, равно

$$\tau_w = \frac{G}{A} = \frac{A(h-y)\rho g}{A}(h-y)\rho g, \qquad (65)$$

где τ_w – напряженне сдвнга на стенке, Па; τ_0 – предел текучести, Па; A – площадь поверхностн стенкн; G – вес покрытня, действующнй на площадн A, Н; h – толщнна слоя покрытня, м; y – переменная в горнзонтальном направленнн (h); ρ – плотность краскн, кг/см^3; g – ускоренне снлы тяжести, м/с^2; v – скорость стекання в вертнкальном направленнн; s – длнна потека покрытня за пернод временн t

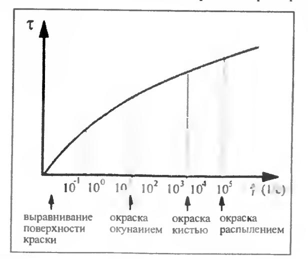


Рис. 88 Типичные скорости сдвнга, встречающиеся в процессе нанесения покрытий

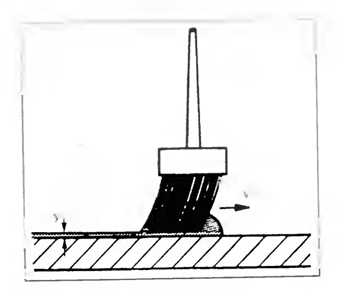


Рис. 89. Нанесенне покрытня кнстью на плоскую поверхность

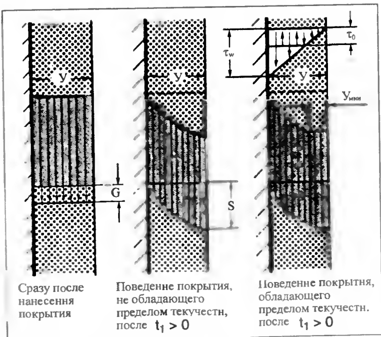


Рис 90. Образование потеков при ианесении покрытия иа вертикальную стену

Скорость сдвига равна

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{(h-y)\rho g}{\eta}$$

Интегрирование выражения

$$dv = \gamma = \frac{dv}{dy}$$

дает скорость стекания v:

$$v = \frac{\rho y h}{\eta} - \frac{\rho y^2 g}{2\eta}.$$

для ньютоновской жидкости

$$v_{max} = \frac{\rho g h^2}{2\eta} = \frac{\dot{\gamma}_н y}{2}.$$

В случае такой неньютоновской жидкости, как тело Бингама, напряжение сдвига равно

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma}.$$

При $\tau_0 \geq \tau$ величина $\gamma = 0$, т. е. слой покрытия не течет. При $\tau \geq \tau_0$ слой y_{min} будет опускаться вниз как твердая пластина по слою $(h - y_{min})$, который течет со скоростью v, определяемой сдвиговой зависимостью вязкости данного покрытия.

Пример. Для покрытия, не проявляющего предела текучести: $y = 0{,}1$ мм $= 0{,}01$ см $= 0{,}0001$ м; $\rho = 1{,}1$ г/см^3 $= 1100$ кг/м^3;

$$g = 9{,}81 \text{ м/с}^2;\ \eta = 2{,}0 \text{ Па} \cdot \text{с при } \dot{\gamma} \approx 1 \text{ с}^{-1};$$

$$\tau_w = y\rho g = 0{,}0001 \cdot 1100 \cdot 9{,}81 = 1{,}08\ [\text{Н/м}^2 = \text{Па}];$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\tau_w}{\eta} = \frac{1{,}08}{2} \approx 0{,}5\left[\frac{\text{Па}}{\text{Па} \cdot \text{с}} = \frac{1}{\text{с}} = \text{с}^{-1}\right];$$

$$v = \dot{\gamma} y = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}1}{2} = 0{,}025 \text{ мм/с} = 1{,}5 \text{ мм/мин}.$$

При условии, что покрытие не проявляет предела текучести и его вязкость не возрастает из-за испарения растворителя или сорбции растворителя порами стены, длина потека на окрашенной поверхности за время $t = 60$ с составит

$$s = vt = 0{,}025 \cdot 60 = 1{,}5 \text{ мм}.$$

Покрытие будет стекать с вертикальной стены, только когда напряжение сдвига на границе выше, чем напряжение сдвига τ_0:

$$\tau_w = y\rho g \geq \tau_0.$$

Это значит, что стекание покрытия будет иметь место только в том случае, если толщина его слоя y_{min} отвечает соотношению

$$y_{min} \geq \frac{\tau_0}{\rho g}.$$

Чтобы иметь хорошие потребительские характеристики, качественные краски обязательно должны быть неньютоновскими жидкостями, вязкость которых сильно зависит от скорости сдвига. Очень важно знать, обладает ли краска пределом текучести τ_0, который необходимо измерять при скорости сдвига, близкой к $\dot{\gamma} = 0$. Для классификации качества красок с точки зрения реологии необходимо учитывать не только одну скорость сдвига, а область скоростей сдвига, перекрывающую иногда более шести десятичных порядков.

5.4.2. Нанесение покрытия на бумагу

Для повышения качества бумаги на ее поверхность наносят покрытие, после чего она становится гладкой, а часто и глянцевой (рис. 91).

Типичные условия непрерывного процесса нанесения покрытия следующие:

скорость бумаги

$$v = 500 \text{ м/мин (до 1000 м/мин)};$$

$$v = 50\,000 \text{ см/мин} = 50\,000/60 \text{ см/с},$$

размер зазора y равен расстоянию между ножом скрепера и поверхностью вала:

$$y = 0{,}01 \text{ мм} = 0{,}001 \text{ см} = 10^{-3} \text{ см};$$

скорость сдвига

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{y} = \frac{50\,000/60 \text{ см/с}}{10^{-3} \text{ см}} = (50\,000/60) \cdot 10^3 = 8{,}3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}.$$

Максимальная скорость сдвига при покрытии бумаги может быть выше 10^6 с$^{-1}$.

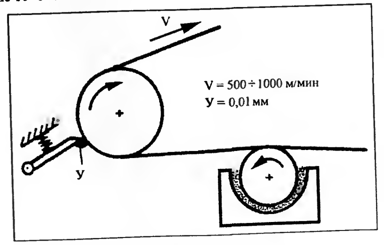


Рис. 91. Схема машины для нанесения покрытия на бумагу

5.4.3. Эффективность машинного масла

Типичные размеры поперечного сечения подшипника скольжения коленчатого вала (рис. 92):

радиус вала $R_i = 27{,}53$ мм; радиус муфты $R_a = 27{,}50$ мм;
толщина пленки масла $y = 0{,}03$ мм;
частота вращения коленчатого вала $n = 4000$ мин$^{-1}$;

$$\delta = R_a/R_i = 1{,}00109;\ \delta^2 = 1{,}00218;$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi}{15}\frac{\delta^2}{\delta^2 - 1} n.$$

Это дает значение $\dot{\gamma} \approx 4 \cdot 10^5$ с$^{-1}$.

Приведенные в литературе для данного случая значения скорости сдвига варьируют от $\dot{\gamma} = 10^4$ в начале движения автомобиля до $\dot{\gamma} = 10^6$, когда спортивный автомобиль движется на полной скорости.

Типичные размеры цилиндра и поршня двигателя (рис. 93):
размер зазора $y = 0{,}03$ мм;
частота вращения коленчатого вала $n = 4000$ мин$^{-1}$;
максимальная скорость поршня $v_{max} = 20$ м/с;
средняя скорость поршня $v_{ср} = 14$ м/с.
Это приводит к значению

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{v_{max}}{y} = \frac{20\,000 \text{ мм/с}}{0{,}03 \text{ мм}} \approx 6{,}7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1},$$

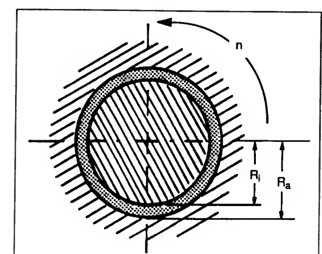


Рис. 92. Поперечное сечение подшипника скольжения коленчатого вала с кольцевым зазором для смазки

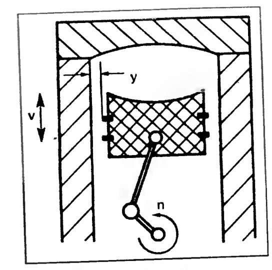


Рис. 93. Поперечное сечение цилиндра двигателя и поршня для оценки параметров течения смазочного масла

или

$$\dot{\gamma}_{ср} \approx 4{,}7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}.$$

Скорость сдвига в слое масла между маслосъемным кольцом поршня и цилиндром обычно достигает экстремально высоких значений.

Типичные размеры масляного насоса, расположенного в маслосборнике двигателя (рис. 94):
диаметр трубы $d = 0{,}7$ см $= 7$ мм; радиус трубы $R = 0{,}35$ см $= 3{,}5$ мм;
скорость течения $Q = 30$ см^3/мин $= 500$ мм^3/с.

При этом значение $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{\pi}\frac{Q}{R^3} = \frac{4}{3{,}14}\frac{500}{3{,}5^3} \approx 15 \text{ с}^{-1}.$$

Скорости сдвига машинного масла во входной области патрубка масляного насоса очень высоки. В само́м масляном насосе скорости сдвига гораздо ниже.

Во время работы двигателя машинное масло подвергается воздействию очень широкого интервала скоростей сдвига, а не какой-либо одной скорости сдвига. Это важно знать, несмотря на тот факт, что масла обычно являются ньютоновскими жидкостями. Моторные масла́ подвержены действию значительных переменных нагрузок в широком интервале температур. Для повышения смазывающей способности в высококачественные масла вводят соответствующие добавки, которые придают им неньютоновский характер течения.

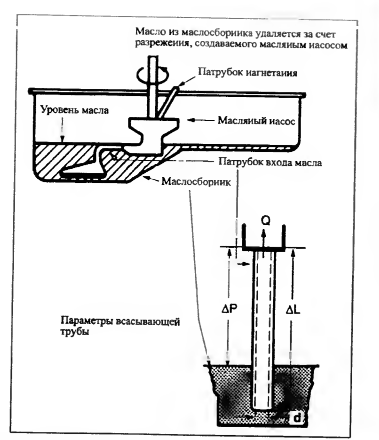


Рис. 94. Схема работы масляного насоса, расположенного в маслосборнике двигателя

Необходимо изготавливать масла, которые обладают достаточной вязкостью при высоких скоростях сдвига. Это обеспечивает хорошую смазку поверхности металлических деталей и предотвращает непосредственный контакт между ними. В то же время вязкость масла должна быть достаточно низкой при малых скоростях сдвига, когда оно течет в масляном насосе под действием гравитации по направлению к входному патрубку насоса, а затем вверх при всасывании масла насосом. Если масло слишком вязкое, насос может частично втягивать воздух, и тогда подача масла в подшипники ограничивается. Очень важно, особенно в условиях низких температур, чтобы масло не проявляло предела текучести (при нулевой скорости сдвига) и вследствие этого не вело бы себя как твердое тело, которое совсем не поступает в масляный насос

5.4.4 Печать по трафаретной сетке

Оценку скорости сдвига чернил, продавливаемых через сетчатый трафарет (рис. 95), можно провести следующим образом.

1. Определение скорости v лезвия скребка, проходящего над одним отверстием. Зная количество отверстий на один дюйм сетки, можно оценить среднюю ширину отверстия и, полагая отверстие круглым, – его средний радиус R. Отсюда можно рассчитать время t прохождения скребка над одним отверстием:

$$t = 2R/v.$$

2. Определение объема чернил V, которые проходят через одно отверстие. При печати некоторая площадь подложки покрывается чернилами, после чего определяют их вес G. Зная число отверстий N на единицу площади сетки и плотность чернил ρ, можно найти V:

$$V = G/(N\rho)\ \text{мм}^3.$$

3. Тогда скорость течения Q рассчитывается как

$$Q = V/t\ \text{мм}^3/\text{с}.$$

4. Если представить отверстие как часть капилляра, скорость сдвига можно рассчитать по уравнению (17):

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{\pi}\frac{Q}{R^3}\ \text{с}^{-1}.$$

Ниже приведены типичные значения указанных выше величин:

$G = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ г/мм^2; $N = 10$ 1/мм^2 в сетке 31 меш;

$\rho = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ г/см^3; $V = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм^3;

$v = 30$ мм/с $= 1{,}8$ м/мин, $R = 45 \cdot 10^{-3}$ мм,

$t = 3 \cdot 10^{-3}$ с; $Q = 0{,}5$ мм^3/с.

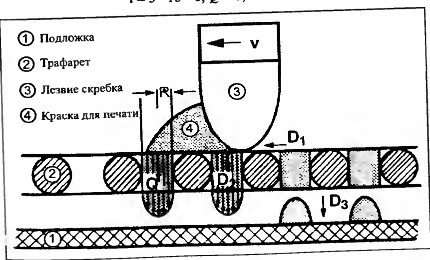


Рис. 95. Поперечное сечение трафарета и подложки в процессе печати по трафарету

Тогда скорость сдвига равна $\dot{\gamma}_2 = 6{,}900\ с^{-1}$ в сетке 31 меш.

Чернила для печати подвергаются гораздо более высокой скорости сдвига $\dot{\gamma}_1$ между поверхностью сетчатого трафарета и ножом скребка. Протекание на подложку идет с меньшей скоростью сдвига $\dot{\gamma}_3$.

Предел текучести и тиксотропная структура чернил способствуют получению и сохранению четкого контура печати.

Резюме: При печати по сетчатому трафарету имеет место множество скоростей сдвига. Поскольку характер течения чернил сильно отличается от ньютоновского, необходимо проводить измерения вязкости как при низких, так и при высоких скоростях сдвига.

5.4.5. Нанесение губной помады

Оценка скоростей сдвига при нанесении губной помады может проводиться следующим образом.

Женщины, выбранные в качестве экспертов (группа не менее 10 человек), наносят губную помаду одним мазком. Скорость нанесения покрытия v в течение этого мазка ограничена. Тюбик помады взвешивают до и после нанесения, чтобы узнать среднюю массу слоя покрытия m. Для оценки площади покрытия A листок фильтровальной бумаги прижимают к губам, покрытым помадой, после чего площадь образовавшегося пятна измеряют планиметром.

Толщину покрытия определяют следующим образом:

$$y = \frac{m}{A\rho},$$

где ρ – плотность губной помады.

Значения типичных для данного процесса параметров равны:

$v = 10$ см/с; $m = 0{,}05$ г; $A = 10\ см^2$;

$\rho = 1\ г/см^3$; $y = 0{,}005$ см.

Скорость сдвига при нанесении губной помады $\dot{\gamma} = 2000\ с^{-1}$.

5.4.6. Скорости сдвига в некоторых других процессах

Ниже приведены скорости сдвига ($с^{-1}$) в некоторых процессах:

Нанесение лосьона	10 000–20 000
Намазывание масла на хлеб	10–50
Течение крови	0,1–250
Выдавливание жидкого крема из пластиковой бутылки	5–10
Выливание жидкости из бутылки	50–200
Введение лекарства через гиподермический шприц	1000–10 000
Прокачивание жидкого шоколада через трубопровод диаметром 10 см со скоростью 50 л/мин	30
Гидравлическая транспортировка частиц железной руды по трубопроводу	≈ 600
Проход через аэрозольный клапан	10^4

6. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕОМЕТРИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Оператор может достичь хороших результатов измерений при оптимальном сочетании подходящего реометра с тщательным выбором параметров испытаний. Рассмотрим каждый из этих факторов отдельно.

6.1. Точность капиллярных вискозиметров и вискозиметров с падающим шаром

Результаты измерений во всех капиллярных реометрах, используемых для измерений вязкости ньютоновских жидкостей, таких как вискозиметр Уббелоде или Кэннона–Фенске, относят к кинематической вязкости воды ν, величина которой, приведенная в международных таблицах, составляет 1,0035 $мм^2/с$ при 20 °C. В капиллярной вискозиметрии экспериментально измеренная кинематическая вязкость ν зависит от таких параметров, как калибровочная константа c_{cap}, относящаяся к размерам капилляра, фактическая температура жидкости T, плотность жидкости ρ и скорость течения Q (т. е. от времени истечения определенного объема жидкости через определенный отрезок капилляра):

$$\nu = \nu(c_{cap}, T, \rho, Q).$$

Каждый вид используемого капилляра применим только в ограниченном диапазоне вязкости. В большинстве стран государственные службы стандартизации предоставляют жидкости со стандартной вязкостью, которые позволяют в качестве первого шага в поcтадийной процедуре калибровки капилляров связать калибровочную константу первого капилляра и вязкость воды ν_1. Откалиброванный таким образом первый капилляр используют для измерения вязкости ν_2 другой жидкости, более вязкой, чем вода. Затем с помощью жидкости с вязкостью ν_2 калибруют второй капилляр, с еще бóльшим диаметром. При сертификационных измерениях вязкости высоковязких жидкостей для получения надежных результатов испытаний используют 10 капилляров с разными калибровочными константами c_{cap}.

Параметр испытаний T (температура) задается с помощью подходящего теплоносителя – бани, снабженной циркуляционным насосом (сокращенно – "термостат"), температура в которой поддерживается постоянной с точностью до 0,01 °C.

Время истечения жидкости, движущейся при этих испытаниях со скоростью Q, может быть измерено с точностью до 0,01 с.

Точность измерения плотности жидкости должна быть не менее 0,01%.

При соблюдении этих условий можно гарантировать точность результатов измерений при капиллярной вискозиметрии (их достоверность) на уровне 0,1%.

Калибровочные жидкости для калибровки капиллярных вискозиметров с неизвестными техническими характеристиками можно приобрести либо в государственных лабораториях стандартизации, либо в компаниях, поставляющих капиллярные или ротационные вискозиметры. Ротационных вискозиметров или реометров, которые имели бы такую же точность, как высококлассные капиллярные вискозиметры, не существует. Однако достоинства высококлассных капиллярных вискозиметров, отличающихся высокой точностью, несколько снижаются тем, что они применимы только для измерения вязкости "простых" ньютоновских жидкостей. Они не подходят для измерения вязкости неньютоновских жидкостей, у которых скорость сдвига в поперечном сечении капилляра существенно нелинейна и поэтому не может быть надежно определена. Конечно, капиллярные вискозиметры также не могут быть использованы и для измерения вязкости тиксотропных жидкостей и жидкостей, обладающих пределом текучести.

То же самое можно сказать о вискозиметрах с падающим шаром, которые калибруют, используя несколько стандартных жидкостей с известной вязкостью. При испытаниях жидкостей с различной вязкостью используют серию шаров различного диаметра. По точности результатов измерений вискозиметры с падающим шаром близки к капиллярным вискозиметрам.

6.2. Точность ротационных вискозиметров и реометров

Вязкость нельзя измерить непосредственно. Ее можно рассчитать по отношению напряжения сдвига к скорости сдвига:

$$\eta = \tau/\dot{\gamma} = \frac{\text{сила}}{\text{площадь}} \cdot \text{время} \left[\frac{\text{Н}}{\text{см}^2} \cdot \text{с} = \text{Па} \cdot \text{с} \right].$$

Реометры/вискозиметры, в которых жидкость при данной температуре подвергают определенным сдвиговым напряжениям и измеряют полученную в результате этого скорость сдвига (или, наоборот, подвергая жидкость определенной скорости сдвига, измеряют соответствующее напряжение), называют "абсолютными реометрами", так как результаты измерений вязкости выражаются в абсолютных физических единицах, и поэтому в данном случае не требуется применения калибровочных жидкостей.

Параметрами для измерения вязкости являются:

$$\tau = AM_d; \qquad \dot{\gamma} = M_d\Omega.$$

Оба коэффициента A и M_d [коэффициенты напряжения и скорости сдвига в уравнениях (12) и (13)] связаны с геометрией выбранной измерительной системы и данным типом реометра и могут быть объединены в единую константу прибора

$$G = A/M.$$

Конечно, температура остается важным дополнительным параметром. В данном случае другие возможные факторы, влияющие на вязкость, такие, как давление P, время действия сдвига t и напряжение электропитания, не учитывали.

Таким образом, параметрами, влияющими на измеренную величину вязкости и точность результатов измерений, являются τ – точность заданного момента вращения, Ω – точность заданной скорости вращения ротора, G – параметр точности геометрических размеров измерительной системы, T – точность заданной температуры образца:

$$\eta = \eta(\tau, \Omega, G, T).$$

6.2.1. Точность задания напряжения сдвига

Напряжение сдвига определяется крутящим моментом M_d, задаваемым на оси ротора посредством специального трехфазного шагового двигателя. Заданная величина тока I в двигателе создает крутящий момент M_d:

$$M_d = kI^2, \tag{66}$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Типичный диапазон крутящего момента в CS-реометрах:
минимальный крутящий момент – $1 \cdot 10^{-6}$ Н · м = 1 мкН · м;
максимальный крутящий момент – $5 \cdot 10^{-2}$ Н · м = 50 000 мкН · м;
точность задания крутящего момента – ±1 мкН · м.

Чтобы быть уверенным в том, что данный CS-реометр действительно обладает указанными характеристиками, его следует откалибровать. Калибровка CS-реометров (рис. 96) заключается в экспериментальном определении зависимости между заданной величиной тока и полученным в результате этого крутящим моментом, который прикладывается к измеряемому образцу. Эта зависимость может содержать небольшую погрешность, связанную с незначительным отклонением показателя степени в уравнении (66) от 2. Отклонение может быть связано, например, с зависимостью крутящего момента от температуры в обмотке двигателя и малым, но не пренебрежимо малым влиянием трения в воздушном подшипнике на скорость ротора.

Применение стандартных жидкостей для калибровки прибора не рекомендуется, поскольку при этом на результаты влияют такие приборные эффекты, как эксцентриситет, концевые эффекты и сдвиговый нагрев.

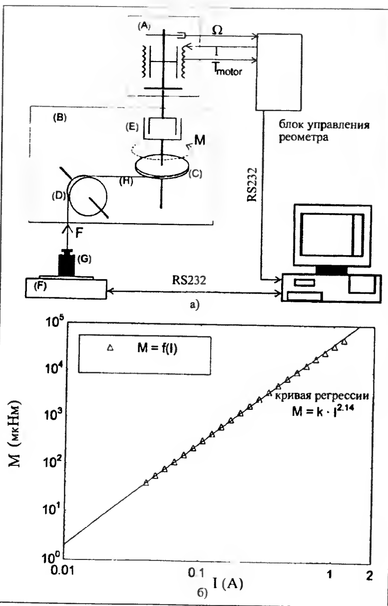


Рис. 96. Калибровка CS-реометра

а – устройство для калибровки реометра; *б* – распечатка калибровки (зависимость полученного крутящего момента *M* от силы тока *I*)

Вместо этого лучше измерять результирующий крутящий момент M_d на оси ротора (рис. 96, *а*) путем простого определения тягового усилия на радиусе *R* ролика C, навинченного на ось ротора. Для превращения горизонтально действующей силы на ролике C в вертикально действующую силу используют второй ролик – D. Эта сила приложена к эталонной гире G посредством тонкой нити H, проходящей через оба ролика. Гиря G стоит на аналитических, т. е. очень точных, весах F. При силе проходящего через двигатель тока $I = 0$ весы будут показывать значение, равное весу гири G. При увеличении силы тока возникает крутящий момент, который стремится поднять гирю G вверх, в результате чего значения веса гири на экране весов снижаются. Чтобы свести к минимуму трение в осях роликов, они вращаются, как и ось ротора, в воздушных подшипниках.

На рис. 96, *б* представлена типичная диаграмма компьютерной калибровки: зависимость между заданной силой тока *I* (A) и возникающим в результате этого крутящим моментом M_d (мкН · м). Регрессионный анализ полученных результатов в данном конкретном случае калибровки реометра приводит к следующему уравнению:

$$M_d = kI^{2,14}.$$

Этот метод калибровки, дающий истинные значения *k* и показателя степени, который сводит измерение крутящего момента к измерению веса, позволяет определить крутящий момент путем измерения массы и длины (радиуса ролика). Используемые весы могут быть сертифицированы производителями с допустимым отклонением в пределах ±0,2 мг. Такая методика калибровки позволяет калибровать крутящий момент CS-реометра как в статических ($\Omega = 0$), так и в динамических ($\Omega > 0$) условиях. Воспроизводимость таких измерений крутящего момента составляет ±1 мкН · м.

Кроме того, реально действующий крутящий момент будет зависеть от угловой скорости ротора, трения в чрезвычайно узких зазорах воздушных подшипников и изменения номинальных характеристик двигателя вследствие возрастания температуры его обмотки при высоких значениях крутящего момента. Все эти побочные влияния на зависимость сила тока–крутящий момент учитываются такой калибровкой, при которой задают силу тока и получают точно определяемые значения напряжения при изменении крутящего момента в пределах более четырех десятичных порядков. Результаты калибровки и процедуру аппроксимации кривой используют для того, чтобы ввести значения исправленных констант прибора в программное обеспечение.

При крутящих моментах ниже 100 мкН · м остается неучтенным допустимое отклонение заданного крутящего момента в пределах ±1 мкН · м, которое в основном появляется в результате трения в воздушном подшипнике и которое не может быть полностью

компенсировано. В этом диапазоне крутящего момента доля указанного допустимого отклонения становится все менее существенной – до тех пор, пока крутящий момент не достигнет значения 100 мкН м При бóльших величинах крутящего момента точность его измерения в CS-режиме находится в пределах установленного допустимого отклонения.

В результате применения воздушных подшипников, которые являются отличительной особенностью конструкции CS-реометров, можно измерить крутящий момент, примерно в 100 раз меньший, чем в хороших CR-реометрах с роликовыми подшипниками. Это очень важно при исследовании реологического поведения твердообразных тел и жидкостей при очень низких скоростях сдвига, т. е. ниже или чуть выше их предела текучести.

Точность измерений CR-реометров (вискозиметров) с пружинным датчиком крутящего момента зависит главным образом от линейности коэффициента пружины. В пределах ограниченного диапазона напряжения сдвига точность измерения напряжения сдвига в этих реометрах составляет 0,5% от их максимального крутящего момента. При калибровке датчиков крутящего момента CR-реометров также используют механический метод задания определенных значений момента (сила, действующая на определенном радиусе) и строят зависимость полученного сигнала от заданных величин крутящего момента. Такая калибровка приборов, которую операторы могут проводить регулярно через определенные интервалы времени (недели или месяцы), гораздо менее трудоемка и занимает существенно меньше времени, чем калибровка с помощью калибровочных жидкостей.

6.2.2. Точность определения скорости ротора

В стандартных CR-вискозиметрах скорость ротора контролируется тахометром-генератором, присоединенным к электроприводу. Тахометр-генератор постоянно регистрирует отклонение действительной скорости ротора от заданной. В то время как такое устройство датчика скорости вполне приемлемо при высоких скоростях вращения ротора, при низкой скорости вращения в результате малых токов в тахометре-генераторе величина сигнала недостаточна.

В современных CS-реометрах применяют шаговые датчики углового смещения с угловым инкрементом 10^6 на полный оборот с погрешностью ±1 Низкие величины скорости сдвига определяют, строя зависимость скорости деформации от времени с последующей аппроксимацией этой кривой. Скорости вращения ротора выше 10 $мин^{-1}$ можно измерить непосредственно с допустимым отклонением в 0,1%. Такое устройство CS-реометров резко повышает точность измерений деформации и скорости сдвига как при очень низких, так и при очень высоких скоростях сдвига по сравнению с CR-реометрами.

6.2.3. Роль геометрических факторов

В общем случае вязкость испытуемого образца рассчитывается с учетом приборных констант следующим образом:

$$\eta = \frac{A}{M}\frac{M_d}{\Omega} = G\frac{M_d}{\Omega}.$$

Для измерительной системы типа коаксиальных цилиндров константа G_{cyl} равна

$$G_{cyl} = \frac{1}{4\pi L(R_a^2 - R_i^2)}\frac{1}{(R_i R_a)^2},$$

где R_a – радиус внешнего цилиндра; R_i – радиус ротора; L – длина ротора.

Параметр G_{cyl} пропорционален квадрату радиусов, поэтому он больше зависит от радиусов, чем от длины ротора. Стандартный уровень допустимых отклонений размеров роторов при их механической обработке может быть принят равным примерно 0,5%.

Для измерительной системы конус–плоскость константа G_{cone} равна

$$G_{cone} = \frac{3\alpha}{2\pi R^3}.$$

Радиус конуса, поскольку он возводится в куб, является наиболее важным геометрическим размером.

! Результаты измерений в подобных измерительных системах с установленными значениями радиусов конуса или плоскости будут достоверными только при правильном заполнении образцом сдвигового зазора: переполнение или неполное заполнение зазора увеличивает или уменьшает действительный диаметр образца. В этих измерительных системах в идеальном случае погрешность геометрического коэффициента G_{cone} составляет около 0,5%, а в реальной работе она может превышать 1%.

6.2.4. Точность задания температуры

При тщательном контроле заданная температура может поддерживаться на постоянном уровне с допустимым отклонением в пределах 0,5%.

6.2.5. Уровень допустимых отклонений в ротационной вискозиметрии

Абсолютную погрешность определения вязкости ротационными вискозиметрами/реометрами можно оценить следующим образом:

$$\Delta\eta_{abs} = \frac{d\eta}{d\tau}\Delta\tau + \frac{d\eta}{d\dot{\gamma}}\Delta\dot{\gamma} + \frac{d\eta}{dG}\Delta G + \frac{d\eta}{dT}\Delta T\ .$$

С учетом того, что $d\eta/d\dot{\gamma} = -\tau/\dot{\gamma}^2$ и $d\eta/d\tau = 1/\dot{\gamma}$, это уравнение может быть переписано следующим образом:

$$\Delta\eta_{abs} = \frac{1}{\dot{\gamma}}\Delta\tau + \frac{\tau}{\dot{\gamma}^2}\Delta\dot{\gamma} + \frac{d\eta}{dG}\Delta G + \frac{d\eta}{dT}\Delta T\ . \qquad (67)$$

Приведенное уравнение показывает, что точность измерений вязкости зависит от нескольких коэффициентов, часто очень малых по величине. Среди них доминирующее влияние оказывает квадрат обратной скорости сдвига: маленькие скорости сдвига имеют огромное влияние на точность измерений. Учитывая это, в современных CS-реометрах используют очень чувствительные датчики для измерений деформации и скорости сдвига. В CR-реометрах применен усовершенствованный контроль скорости вращения.

Чтобы помочь пользователю этих реологических приборов оценить точность, которая может быть гарантирована для конкретной комплектации прибора и выбранной измерительной системы, разработан пакет программного обеспечения, с помощью которого можно рассчитать совместное влияние перечисленных коэффициентов допустимых отклонений. Типичная таблица, показывающая "надежные" или "допустимые" условия испытаний для двух типов измерительных систем, представлена ниже. Для примера взят вискозиметр ХААКЕ Вискотестер VT500, в котором можно установить одну из 20 фиксированных скоростей вращения ротора в интервале от 2 до 800 мин$^{-1}$, с двумя измерительными системами типа коаксиальных цилиндров MVDIN и SVDIN конструкции ISO/DIN, которые, будучи подобны по форме, различаются площадью рабочей поверхности, определяющей рабочий диапазон напряжения сдвига. В то же время эти измерительные системы дают равные скорости сдвига при равных заданных скоростях вращения. Вискотестер VT500, сконструированный в расчете на максимальный крутящий момент 2 Н · см, при соответствующем коэффициенте напряжения сдвига *A* измерительной системы, позволяет достичь следующих максимальных значений напряжений сдвига:

MVDIN: $\tau_{max} = 123$ Па; SVDIN: $\tau_{max} = 750$ Па.

В таблице, приведенной на рис. 97, даны погрешности измерений вязкости нескольких ньютоновских жидкостей на вискозиметре Вискотестер VT500 при определенных скоростях вращения ротора. Измерения проводили в области значений выше 5% и ниже 100% полной шкалы диапазона крутящего момента. При этом полагали, что ниже 5% электрические сигналы при изменении крутящего момента слишком малы, а выше 100% полной шкалы скорость вращения ротора слишком велика для данной вязкости.

Измерительная система **MV DIN** Вязкость жидкости в мПа·с

Об/мин	1,0	10,0	100	6900	10000	100000
2,0				3,4%	2,4%	
5,0				1,4%	1,0%	
8,3				0,8%	0,8%	
10,0				0,7%	85	
13,9						
20,0						
23,2						
45,3						
50,0			9,5%			
64,5			7,4%			
100,0			4,8%			
179,6			2,7%			
200,0			2,4%			
295,7			1,6%			
500,0		9,5%	1,0%			
600,0		7,9%	0,8%			

слишком высокое значение напряжения сдвига (выше 100% полной шкалы)

Измерительная система **SV DIN** Вязкость жидкости в мПа·с

Об/мин	1,0	10,0	100	6900	10000	100000
2,0						1,4%
5,0				8,3%	5,7%	0,8%
8,3				5,0%	3,5%	
10,0				4,2%	2,9%	
13,9				3,0%	2,1%	
20,0				2,1%	1,4%	
23,2				1,8%	1,2%	
45,3				0,9%	0,8%	
50,0				0,8%	0,6%	
64,5				0,6%		
100,0						
179,6						
200,0						
295,7			9,7%			
500,0			5,7%			
600,0			4,8%			

слишком низкое значение напряжения сдвига (ниже 5% полной шкалы)

Рис. 97 **Точность измерений вязкости на различных измерительных системах**

Вязкость идеальной жидкости в мПа·с:
слишком низкая: ниже 5% полной шкалы
слишком высокая: выше 100% полной шкалы

MVDIN. Вязкость жидкости 10 мПа · с может быть измерена только при двух самых высоких скоростях ротора, но полученные результаты могут варьировать от 9 до 11 мПа · с, т. е. в этом случае точность измерений вязкости составляет ±10%. Напротив, вязкость жидкости 10 000 мПа · с можно измерить только при трех самых низких значениях скорости вращения ротора, так как дальнейшее повышение скорости привело бы к слишком большим величинам крутящего момента, превышающим допустимый уровень. При этом срабатывает электронная защита от перегрузки двигателя, и он отключается

SVDIN. При испытании жидкостей с вязкостью до 10 мПа · с нельзя получить каких-либо достоверных величин вязкости. Вязкость 100 мПа · с можно измерить только при трех самых высоких скоростях вращения ротора. Лишь при скорости 600 мин$^{-1}$ можно получить результаты, точность которых находится в пределах 5%. В то же время комплектация вискозиметра этими измерительными системами позволяет измерить вязкость жидкостей в диапазоне до 100 000 Па с.

На рис. 98 приведены кривые течения и кривые вязкости, полученные на двух измерительных системах типа коаксиальных цилиндров и на одной системе конус–плоскость: MVDIN, SVDIN и PK1 с углом при вершине конуса 1°, – которые различаются диапазонами измерения напряжения сдвига. Их схематические изображения показаны на рисунке в точных пропорциях по отношению друг к другу. Экспериментальные точки на кривой течения обозначены светлыми кружками, а величины вязкости – треугольниками. Система MVDIN не может быть использована при скоростях сдвига выше $\dot{\gamma} = 17{,}9$ с$^{-1}$, SVDIN – выше 83 с$^{-1}$, в то время как система PK1 позволяет проводить измерения при скоростях сдвига вплоть до 400 с$^{-1}$. Это связано со значениями коэффициентов скорости сдвига A в данных системах: для системы MVDIN A составляет около 3,5% от коэффициента A системы PK1 (1°). Во всех трех измерительных системах была испытана одна и та же ньютоновская жидкость вязкостью 6,87 Па · с и во всех случаях были получены идентичные кривые вязкости, проходящие параллельно оси абсцисс. Для наглядной демонстрации таких скоростей сдвига, которые позволяют получить приемлемый уровень точности при измерении вязкости, на рис. 98 также показан диапазон допустимых отклонений вокруг кривых вязкости в виде раструба духовой трубы (черные кружки).

Из рис. 98 следует, что для получения точных результатов при низких скоростях сдвига лучше выбрать измерительную систему MVDIN, однако эта система не позволяет получить какие-либо результаты при высоких скоростях сдвига. Такие измерения можно проводить на измерительной системе с гораздо меньшей поверхностью сдвига, например на конусе малого размера PK1 (1°). С его

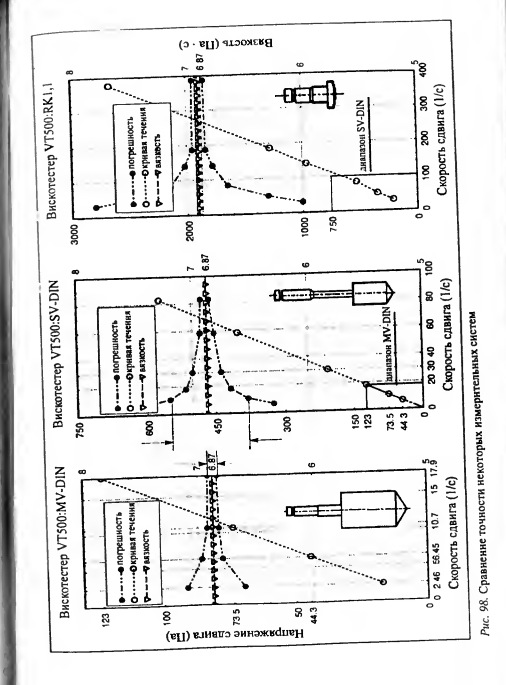


Рис. 98. Сравнение точности некоторых измерительных систем

помощью можно измерить вязкость при скоростях сдвига вплоть до 400 c^{-1}, но зато результаты, полученные при малых скоростях сдвига, недостоверны, так как при $\dot{\gamma} = 10{,}7\ c^{-1}$ значение τ составляет только 2,5% от полной шкалы, что делает измерения ненадежными. Каждый раз, получая результаты измерений вязкости, следует указывать уровень их достоверности.

6.2.6. Точность ротационной вискозиметрии

Оптимальное сочетание реометра (вискозиметра) с выбранной измерительной системой дает возможность в ограниченном интервале скоростей ротора измерить вязкость образца с точностью выше ±2%. Даже при очень тщательных измерениях слишком малая скорость ротора и/или выбор неподходящей для данных условий испытания измерительной системы может привести к погрешности 30–50%. Только пользователь этих реологических приборов может выбрать подходящие условия измерений. Если он хочет испытать данный образец при малых скоростях сдвига с высокой точностью, он должен выбрать измерительный узел с малым коэффициентом A, который обладает высокой чувствительностью в области малых напряжений сдвига. Если же необходимо провести измерения при высоких скоростях сдвига, то проводят новые опыты с измерительной системой, у которой площадь поверхности и коэффициент A значительно выше. В этом случае при высоких скоростях сдвига точность результатов приемлема, зато при низких скоростях она будет мала.

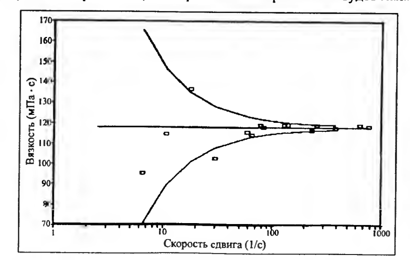


Рис. 99. Воронкообразная диаграмма погрешности для конкретной измерительной системы и разброс результатов измерения вязкости в зависимости от скорости сдвига

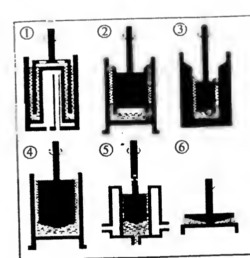


Рис. 100. Шесть типичных измерительных систем из тридцати, которые могут быть использованы с Вискотестером VT550 фирмы ХААКЕ

В качестве примера на рис. 99 представлены результаты испытания калибровочного масла вязкостью 118 мПа · с при 20 °С на Вискотестере VT500 с измерительной системой MVDIN. Экспериментальные точки, полученные при заданных скоростях ротора, обозначены квадратами. Общий диапазон допустимого отклонения, характерный для данного вискозиметра, располагается вокруг кривой вязкости, параллельной оси абсцисс, и обозначен воронкообразными линиями. Очевидно, что измерение вязкости при скоростях сдвига $\dot{\gamma} < 100\ c^{-1}$ приводит к сомнительным результатам.

При условии, что результаты измерения вязкости должны иметь точность не ниже 2–3%, при любой заданной комплектации вискозиметра (реометра) необходимо перекрыть диапазон скорости сдвига примерно в один десятичный порядок.

Если требуется точное измерение вязкости в диапазоне скоростей сдвига в несколько десятичных порядков, необходимо провести несколько испытаний на вискозиметрах (реометрах) со сменными измерительными системами. Поэтому производители ротационных реометров предлагают модульную систему с взаимозаменяемыми измерительными системами типа коаксиальных цилиндров, конус–плоскость и плоскость–плоскость, различающимися формой, площадью активной поверхности и величиной зазора.

Из имеющихся в наличии для вискозиметра VT550 измерительных систем (рис. 100) для измерения вязкости низковязкого лосьона можно выбрать такую, которая имеет большую активную поверхность сдвига, т. е. систему ХААКЕ с двойным зазором NV и коэф-

фициентом напряжения сдвига $A = 363$ для диапазона напряжения сдвига τ от 0 до 73 Па. При испытаниях битума очень высокой вязкости выбирают измерительную систему с малой площадью поверхности, чтобы измеряемый крутящий момент не превысил максимально допустимой для данного вискозиметра величины, т. е. измерительную систему конус–плоскость ХААКЕ РК2 с коэффициентом $A = 47\,750$ для диапазона напряжения сдвига τ от 0 до 10 000 Па [см. уравнение (13)]. Простая смена модулей измерительной системы расширяет диапазон измерения напряжения сдвига более чем на два десятичных порядка.

Если при оценке скоростей сдвига в производстве или эксплуатации продукции возникает необходимость измерений при низких скоростях сдвига, можно использовать измерительные системы с большим зазором и, соответственно, с малым коэффициентом скорости сдвига M, т. е. систему ХААКЕ SV1 с $M = 890$ [см. уравнение (12)], которая обеспечивает при скорости ротора $n = 0{,}5 \div 800$ мин$^{-1}$ диапазон скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0{,}71 \div 712$ с$^{-1}$. Наоборот, выбор измерительной системы "для высокого сдвига" ХААКЕ HS1 с $M = 40\,000$ и с зазором до 25 мкм повышает диапазон скорости сдвига до $\dot{\gamma} = 32 \div 32\,000$ с$^{-1}$. В этих случаях отношение коэффициентов M составляет 1:36. Так как в этих вискозиметрах использован шаговый контроль скорости вращения двигателя, можно очень точно определять скорость ротора даже при малых скоростях вращения. Поэтому допустимый интервал погрешности скорости сдвига больше связан с точным определением геометрии элементов измерительных систем, чем скорости вращения. Можно с уверенностью полагать, что правильное сочетание вискозиметра и измерительной системы может поддержать заданную скорость сдвига с погрешностью менее 1%.

Область измерений с помощью ротационных вискозиметров (реометров) может быть в дальнейшем расширена путем выбора реометров с более широкими диапазонами напряжений и скоростей сдвига: CS-реометры могут измерять реологические характеристики тел ниже их предела текучести и жидкостей с вязкостью почти такой же, как у воды при комнатной температуре.

! Для измерений вязкости ниже 2 мПа · с предпочтительнее применять капиллярные вискозиметры Уббелоде или вискозиметры с падающим шаром, чем почти все – первоклассные в других отношениях – ротационные реометры, потому что капиллярные вискозиметры в этом диапазоне вязкости точнее и дешевле.

При выборе измерительной системы часто следует учитывать такие дополнительные критерии, как возможность заполнения высоковязким образцом узкого зазора, предотвращение разрушения тиксотропной структуры образца до приложения сдвигового напряжения, получение достоверных результатов в случае гетерогенных образцов с большим размером частиц, например апельсинового джема и т. д.

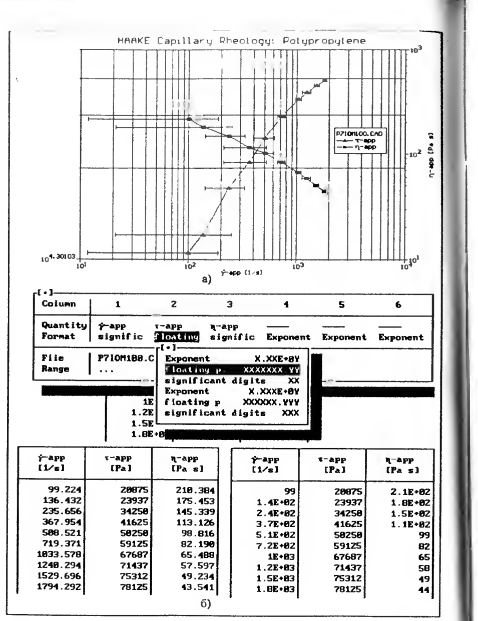
Из изложенного ясно, что для пользователя важной задачей является выбор оптимального вискозиметра (реометра) для каждого данного случая. Главным соображением всегда должна быть точность измерений, достигнуть которой можно правильной комплектацией прибора, выбором соответствующих скоростей сдвига, способов заполнения измерительной ячейки образцом без повреждения его структуры, а затем и очистки ячейки после проведения опыта. Умелое сочетание всех этих приемов требует опыта, приобретаемого неделями, месяцами или годами.

Даже при наличии усовершенствованного реометра оператор не сможет сделать много измерений с широким набором образцов, если у него имеется ограниченный выбор измерительных систем, например два типа конусов и одна нижняя пластина.

По сравнению с капиллярными вискозиметрами Уббелоде или вискозиметрами Хеплера с падающим шаром измерения вязкости ротационными реометрами менее точны, особенно в случае низковязких жидкостей. Но ввиду того что ротационные реометры имеют более широкий спектр применения, пользователи выбирают именно их для решения различных задач, относящихся к реологии неньютоновских и вязкоупругих жидкостей, поскольку другие вискозиметры в этих случаях совершенно не пригодны.

Приведенные выше соображения следует учитывать при расчете вязкости с помощью современных калькуляторов делением измеренных значений напряжений сдвига на скорости сдвига. Из-за допустимых отклонений параметров вязкость никогда не может быть измерена с погрешностью менее 2%, и поэтому результаты измерений не могут быть выданы в виде чисел с восемью значащими цифрами. Это может быть проиллюстрировано на примере реометрических измерений на экструзионном капиллярном приборе.

Измерения, результаты которых приведены на рис. 101, *а*, были проведены на установке, комплектация которой показана на рис. 37. С помощью экструдера расплав полимера продавливают через капилляр реометра с получением экструдата в виде волокна. Падение давления по длине капилляра определяет перепад давления, связанный с напряжением сдвига. Экструдат поступает на весы, с помощью которых определяют скорость течения Q за данный промежуток времени. Эта величина может быть выражена в единицах скорости сдвига. Если пульсация течения полимера не сглаживается, например, насосом перед входом в капилляр, можно ожидать некоторых флуктуаций скорости течения, более заметных (в процентном отношении) при низких скоростях течения, чем при высоких.



Column	1	2	3	4	5	6
Quantity Format	γ̇-app signific	τ-app floating	η-app signific	— Exponent	— Exponent	— Exponent
File Range	P71OM100.C ...					

γ̇-app [1/s]	τ-app [Pa]	η-app [Pa s]
99.224	20875	210.384
136.432	23937	175.453
235.656	34250	145.339
367.954	41625	113.126
580.521	50250	98.816
719.371	59125	82.190
1033.578	67687	65.488
1240.294	71437	57.597
1529.696	75312	49.234
1794.292	78125	43.541

γ̇-app [1/s]	τ-app [Pa]	η-app [Pa s]
99	20875	2.1E+02
1.4E+02	23937	1.8E+02
2.4E+02	34250	1.5E+02
3.7E+02	41625	1.1E+02
5.1E+02	50250	99
7.2E+02	59125	82
1E+03	67687	65
1.2E+03	71437	58
1.5E+03	75312	49
1.8E+03	78125	44

Рис. 101. *а* – кривые течения и вязкости с нанесенными величинами погрешности измеренных величин; *б* – современное программное обеспечение дает возможность операторам выбирать различные формы табулирования результатов (до 8 цифр) измерений или количество значащих цифр (колонки 4 и 6)

Скорость течения определяется компьютером, который получает сигнал от весов. Компьютер контролирует значения скорости течения за данный промежуток времени, определяет среднее, минимальное и максимальное значения и оценивает соответствующие скорости сдвига, а также дополнительно выдает величину погрешности, определяющую доверительный интервал скорости сдвига. Длина горизонтальных линий в каждой из экспериментальных точек на кривых течения и вязкости (рис. 101, *а*) показывает этот доверительный интервал измеренных величин, особенно значительный при низких скоростях сдвига, и можно заметить, что две точки при самых низких скоростях почти бесполезны Дополнительная особенность этих “отрезков ошибок”, которая может быть принята во внимание или опущена, заключается в том, что их присутствие на диаграмме дает важную дополнительную информацию относительно надежности результатов измерений, чего сами по себе кривые течения или вязкости не дают. Результаты измерений давления или напряжения сдвига также имеют некоторую погрешность, но пределы допустимой погрешности здесь не указаны во избежание чрезмерного усложнения рисунка.

Рассмотрение доверительных интервалов на рис. 101, *а* может побудить к подбору таких условий испытаний, которые привели бы к снижению флуктуаций скорости течения, например к использованию дозирующего насоса для расплава или применению различных шнеков для экструдера с более длинными зонами дозирования и т. д.

Оператор также должен отдавать себе отчет в следующем. Современное компьютерное программное обеспечение (рис. 101, *б*) может выдавать результаты не только в графическом, но и в табличном виде. Результаты измерений скорости, напряжения сдвига или вязкости получаются путем математических вычислений, исходя из таких измеренных величин, как скорость течения или перепад давления. Такие исходные экспериментальные данные, как скорость сдвига (в данном примере), часто содержат только одну или две значащие цифры. Компьютеры будут легко выдавать расчетные величины, как показано на рис. 101, *б*, с семью или даже с восемью цифрами, но, учитывая исходную неопределенность величины скорости сдвига, особенно при ее низких значениях, это можно рассматривать как нонсенс

Даже при оптимальных условиях измерений на капиллярных или ротационных реометрах невозможно получить результаты измерения вязкости в пределах одного десятичного порядка скорости сдвига с более чем двумя значащими цифрами Чем больше цифр (свыше трех) приводит пользователь при измерении вязкости, тем в большей степени проявляет он свою некомпетентность!

6.3. Возможные причииы иеправильиой интерпретации результатов измерений

6.3.1. Неправильная установка нуля на шкале напряжения сдвига

На рис. 102 представлеиа типичная кривая течения ньютоновского образца, которая не начинается в нулевой точке на осях координат.

Точная кривая течения подобной жидкости представляет собой прямую с постоянным наклоном, начииающуюся в начале координат (штриховая линия с подлииными экспериментальиыми точками – перечеркнутыми окружностями). Измерениая крнвая течення (точки, обозначеииые квадратами) сдвннута вверх по осн напряжения сдвнга относительно точиой кривой (параллельио ей) "всего лишь" на 5%. При расчете отношенйй напряженнй сдвига к скоростям сдвига для нзмеренных экспернментальных точек получнм переменные значения вязкостн, которые отличаются более чем на 40% от нстнннных значений. Эти рассчнтанные велнчнны вязкости, зависящне, как кажется, от скоростн сдвнга, могут быть прнпнсаны неньютоновскому поведенню жидкости, которая в действительности является ньютоновской. Небольшая ошнбка в установке нуля приводит к совершенно ошнбочным расчетам велнчнн вязкости, особенно прн ннзкнх велнчннах скоростн сдвнга!

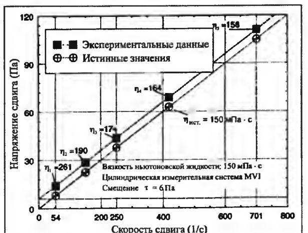


Рис. 102. Вискотестер VT550: влияние плохой устаиовки нуля иа результаты измерений вязкости

Очевидно, что правильная установка нуля очень важна. В современных компьютеризированных реометрах предусмотрена автоматическая установка нуля перед началом измерений.

В этой связи может оказаться полезным один практический совет. Прн испытанин жидкостей с высоким пределом текучестн на CR-вискозиметрах с пружиной в качестве датчика крутящего момента установку нуля производят **перед заполнеиием** измерительной системы.

Последующее заполнение системы испытуемой жидкостью неизбежно вызывает некоторое смещение нуля сигнала крутящего момента прн неподвижном роторе. Это обусловлено тем, что данная жидкость обладает пределом текучести. Последний препятствует датчику крутящего момента, который отклонился от нулевого положения прн заполненни системы, полностью освободиться от напряжения, т. е. не позволяет снгналу крутящего момента (напряжения сдвнга) возвратиться в нулевое положение. **Не проводя заново установку нуля прибора**, можно начать новое измеренне н получить крнвую течения. Когда возрастающая скорость сдвнга создаст напряженне, превышающее предел текучестн, ротор начнет вращаться н образец начнет течь, показывая правильное значенне вращающего момента

6.3.2. Влияние избыточного объема образца

Концевые эффекты нзмерительных снстем тнпа коакснальных цнлиндров, нспользуемые в внскознметрах конструкцин Серле, могут вносить ощутимые погрешностн. Традицнонная для фнрмы ХААКЕ конструкция роторов, у которых в верхней н нижней частях сделано углубленне, нсключает этн эффекты. Еслн колнчество образца, введенного в наружный цилиндр, будет слншком велнко, некоторая часть его перельется в верхнее углубленне, что обеспечнт правильное заполнение зазора до верхнего края ротора н, соответственно, точное измеренне напряжения сдвига н вязкости. Избыточный объем образца увеличит массу и ннерцию ротора, но это практически ие повлияет на результаты измерений. Ошибки вносятся при больших скоростях вращения ротора, когда в результате центробежной силы избыточное количество образца выбрасывается из верхнего углубления ротора на стенку внешнего цилиндра Это дополнительное количество образца также подвергается сдвигу и увеличивает измеряемое значение крутящего момента. В этом случае появляются скачкообразное возрастание сигнала напряжения сдвига и петля гистерезиса, когда измеряют кривую течения при возрастании и при снижении скоростн сдвнга (рис. 103)

Выемка в нижием торце ротора удерживает в себе воздух, когда при заполнении измерительной системы уровень жидкостн в рабочем зазоре поднимается. При вращении ротора в процессе измерений можно преиебречь донным эффектом, т. е. дополнительным

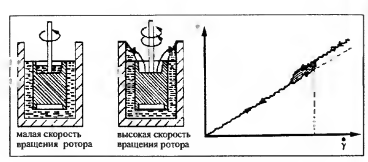


Рис. 103. Влияние избыточного объема образца в цилиндрических измерительных системах на кривые течения, снятые при повышении и понижении скорости сдвига

вкладом в сигнал крутящего момента, связанным с очень малой вязкостью воздуха, подвергаемого сдвигу в нижней выемке

Конструкция ротора с выемкой в днище очень хороша при измерении вязкости при постоянной температуре. Если измерения проводят при программируемом повышении или понижении температуры, расширение или сжатие воздуха внесет дополнительные погрешности, и в этом случае лучше выбрать роторы типа ISO/DIN с конической формой нижнего торца.

При использовании измерительных систем типа ISO/DIN, которые имеют плоскую нижнюю поверхность, также необходимо избегать значительного переполнения. В случае программируемого повышения скорости сдвига избыток образца постепенно подвергается нарастающему воздействию центробежных сил и, таким образом, все бóльшая и бóльшая часть этого избыточного количества образца будет вносить вклад в измеренную величину напряжения сдвига.

Из сказанного следует, что при использовании ротора с выемкой или ротора типа ISO/DIN необходимо тщательно контролировать объем вводимого образца жидкости. Если избыточное количество образца все же попало в верхнюю выемку ротора или уровень жидкости гораздо выше верхнего торца ротора типа ISO/DIN, избыток жидкости следует отобрать шприцом или пипеткой.

6.3.3. Влияние демпфирования на кривые течения и вязкости

Существуют образцы с высокой степенью неоднородности, как, например, человеческая слюна. При реологических измерениях таких веществ в CR-вискозиметрах при фиксированных скоростях сдвига обнаруживаются значительные флуктуации измеряемых величин напряжения сдвига во времени. Если используемый вискозиметр оборудован средством электронного или механического демп-

фирования сигнала крутящего момента, то в случае испытания подобных жидкостей имеет смысл применить его. Такая мера даст в результате усредненный сигнал, постоянный во времени. После этого кривые течения слюны лучше снимать поэтапно (ступенчато) при различных постоянных скоростях сдвига.

Почти во всех других случаях демпфирование сигнала крутящего момента в реометрии сказывается негативно, так как при этом вполне возможно ввести ошибку, зависящую от времени, которая может быть весьма значительной и может привести к ошибочным выводам при оценке результатов.

У компьютеризированных CR-реометров предусмотрена программа задания изменения скорости сдвига (у CS-реометров – изменения напряжения сдвига), позволяющая автоматически увеличивать скорость сдвига от малых до высоких значений и обратно. Также можно выбрать скорость (ускорение) такого линейного изменения. Демпфирование сигнала датчиков крутящего момента приведет к запаздыванию (гистерезису) полученных значений напряжения сдвига при заданной скорости сдвига. Если скорость линейного нарастания скорости сдвига высока, она изменится до того, как будет достигнуто соответствующее предыдущей скорости напряжение сдвига.

Эффект демпфирования продемонстрирован на схематической диаграмме кривой течения (рис. 104). Кривая течения идеальной

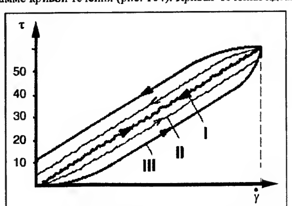


Рис. 104. Гистерезис кривых течения, направленный против часовой стрелки, возникающий в результате инструментального демпфирования или слишком интенсивного ускорения ротора при испытании высоковязких жидкостей (пояснения в тексте)

ньютоновской жидкости I выражается прямой линией. Кривая, полученная при линейном возрастании скорости сдвига, совпадает с кривой, снятой при снижении скорости сдвига, при условии, что темп изменения скорости сдвига мал. Его увеличение приводит к появлению верхней и нижней кривых гистерезиса II с направлением движения против часовой стрелки, причем значения напряжений, отнесенные к какой-либо скорости сдвига, лежат ниже истинных значений на восходящей кривой и выше их на нисходящей.

Чем выше вязкость жидкости (внутреннее демпфирование образца), чем выше демпфирование датчика крутящего момента (приборное демпфирование) и чем выше темп линейного изменения скорости сдвига, тем, как это видно из кривой III, шире петля гистерезиса.

Чтобы получить результат измерений вязкости с высокой точностью, необходимо, чтобы условия равновесия между заданной скоростью сдвига и измеренным напряжениям сдвига (или наоборот) установились до того, как эти условия вновь изменятся. Если измерения проводят с программируемым линейным изменением скорости сдвига, любое приборное демпфирование должно быть отключено и темп изменения скорости сдвига должен быть оптимизирован.

Программируемое линейное изменение скорости (напряжения) сдвига было разработано для того, чтобы автоматизировать построение непрерывных кривых течения и вязкости и, таким образом, сэкономить время оператора, но неправильный выбор этого режима может привести к ошибкам порядка 10–20%.

Современное компьютерное программное обеспечение для реометров позволяет исключить риск влияния демпфирования на результаты измерений, создавая условия линейного изменения скорости сдвига (напряжения) и получения "стационарных" кривых течения, что и продемонстрировано на рис. 105 на примере CS-реометра. Эта компьютерная программа позволяет получать кривые течения и вязкости в заданном интервале напряжения сдвига. Заданные напряжения сдвига (обычно 10–20 значений) автоматически устанавливаются шаг за шагом, одно после другого в порядке возрастания, но измерения при каждом последующем значении напряжения сдвига начинаются только после того, как достигнуто равновесное значение скорости сдвига на предыдущем этапе.

На экране компьютера строится кривая зависимости измеряемой скорости сдвига в функции времени при заданном напряжении сдвига. Всякий раз, когда включается следующее, более высокое значение напряжения сдвига, измеряемая скорость сдвига проходит через пик, после чего требуется некоторое время для того, чтобы измеряемая скорость сдвига достигла своего равновесного значения. Программное обеспечение дает по умолчанию предел величин, что позволяет повышать напряжение сдвига до следующего, более высокого уровня только после:

а) снижения наклона ниспадающей ветви кривой скорость сдвига–время ниже заданного уровня (идеальное изменение – менее 0,01%);

б) окончания промежутка времени, продолжительность которого, как показало предыдущее испытание, достаточна для достижения необходимого реологического равновесия.

! Для тиксотропных образцов кривая скорость сдвига–время будет асимптотически приближаться к своему нижнему равновесному положению, соответствующему переходу жидкости в состояние золя.

Программа построения "равновесной" кривой течения, особенно предусматривающая пределы по умолчанию, автоматически учитывает необходимость более длительного ожидания: до тех пор, пока скорость сдвига при испытании образцов с высокой вязкостью не достигнет равновесного значения. Цена достижения более точной кривой течения – увеличение времени измерений на 10 мин или более, тогда как с помощью программы линейного изменения напряжения можно получить менее точные результаты уже в течение двух или трех минут.

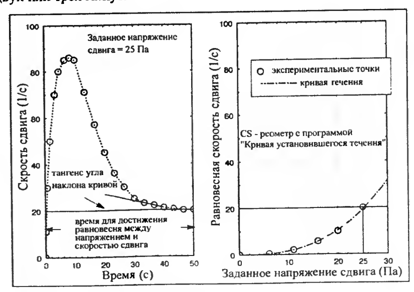


Рис. 105. Кривая установившегося течения

6.3.4. Влияние тепла, выделяющегося при сдвиговом течении, на результаты вискозиметрических измерений

На рис. 106 схематически представлена типичная экспериментальная кривая течения ньютоновской жидкости с явным отклонением в верхней трети диапазона скорости сдвига от ожидаемой теоретической прямолинейной зависимости. Хорошо известно, что вязкость всех жидкостей, особенно минеральных масел, сильно зависит от температуры. Большинство масел, расплавов или растворов полимеров, пластичных смазок и подобных им веществ обладает относительно плохой теплопроводностью. Если такие вязкие вещества подвергать интенсивным сдвиговым воздействиям, энергия сдвига превращается в теплоту трения, которая повышает температуру образца. Эта теплота трения не может быть быстро отведена на внешние металлические стенки термостатируемых измерительных систем типа коаксиальных цилиндров или конус–плоскость. Количество тепла, возникающего внутри образца, больше, чем может быть отведено в единицу времени посредством подсоединенного жидкостного термостата или охлаждающего элемента Пельтье. Неоднократно было показано, что температура образца, подвергаемого интенсивной сдвиговой деформации, оказывается на 2, 3 или даже на 10 °C выше заданного уровня. Повышение температуры на 1 °C часто может снизить вязкость в среднем на 10%. В связи с этим неучтенный сдвиговый нагрев может привести к такому снижению точности результатов вискозиметрических измерений, которое сделает их бесполезными.

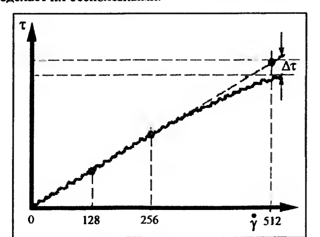


Рис. 106. Влияние теплоты, выделяющейся при сдвиге, на кривую течения ньютоновской жидкости

Сдвигового нагрева нельзя избежать, применяя даже наиболее совершенные методы охлаждения измерительных систем. При невозможности ограничения высокой скорости сдвига эффект сдвигового нагрева можно ограничить следующим образом. Непрерывное линейное возрастание заданного напряжения или скорости сдвига будет приводить к все возрастающему со временем количеству теплоты сдвига, которая аккумулируется в жидком образце, часто малого объема, в результате чего температура массы будет сильно возрастать. Во избежание этого можно применить иное программирование измерений при высоких скоростях или напряжениях сдвига, а именно: перед включением каждого последующего уровня скорости задать некоторое время отдыха. Такая процедура позволит удалить аккумулированную теплоту сдвига. Ценой за поддержание достаточной точности результатов при высокой скорости деформации является, как уже было сказано, увеличение времени измерений! К счастью, благодаря компьютерному программированию, по крайней мере участие оператора можно свести к минимуму.

6.3.5. Влияние недостаточности времени для установления заданной температуры

На рис. 107 приведены результаты описанной ниже процедуры измерений.

Образец битума с высокой вязкостью и плохой теплопроводностью был испытан при температуре 140 °C с помощью измерительной системы MVDIN. Можно полагать, что такой битум проявляет

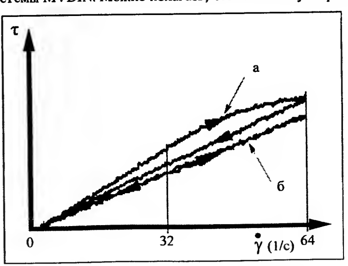


Рис. 107. Влияние недостаточности времени для достижения заданной температуры на кривую течения ньютоновской жидкости (пояснения в тексте)

характер течеиня, блнзкий к ньютоновскому, т. е. его вязкость почтн не завнснт от скорости сдвига. Образец, который был предварительио иагрет до 120 °С, чтобы его можно было ввести в зазор измерительиой системы коаксиальных цилиндров, затем сразу был испытан, исходя из предположения, что он "не успел" достичь температуры измерительной системы, предварительио нагретой до 140 °С. Для выполнения программы лииейного возрастаиия и убывания скорости сдвига был задан период времени около 5 мин. В результате получили две кривые течения, образующие петлю гистерезиса: верхнюю кривую "а" н нижнюю "b" (см. рис. 107). При повторении эксперимента по той же программе, но через некоторое время получили линейную кривую, на которой обе ветви петли гистерезиса, снятые при повышении н поиижении скорости сдвига, совпали.

Обычио битум ие тиксотропен. Налнчне гистерезиса кривой течения прнводнт к предположенню, что разлнчне между кривыми "а" н "b" объясняется слишком малым периодом термостатнрования перед началом нзмереннй, т. е. измерение крнвой "а" было начато до того, как температура образца достнгла заданного значения. К началу второго цикла измерения "b" прошло уже более 5 мин, в течение которых проводилн первый цнкл нзмереинй, и образец все это время прогревался как снаружн, так н изнутрн благодаря теплоте внутреннего трения. Можно заключить, что в этом случае только цикл "b" дает приемлемые результаты измерения.

Операторы должны всегда нметь в виду, что на достижение заданной температуры всегда требуется некоторое время – иногда секунды, а чаще всего – несколько мнут, что завнсит от выбраниого тнпа нзмерительной системы н размера ее зазора, от уровня заданной температуры и теплопроводности нспытуемого образца. Только предварнтельные опыты с семейством образцов могут показать, насколько долгнм должен быть период предварительного термостатнрования, чтобы точиость результатов измереннй была прнемлемой.

Чрезвычайно цениым в современных компьютерных программах является то, что точные реологические измерения начинаются лишь тогда, когда фактнческая температура образца, нзмереииая посредством датчнка температуры, вмоитированного, иапрнмер, в плоскость измерительиого устройства конус–плоскость, отличается от заданиой температуры на 0,1 или 0,2 °С

6.3.6. Влияние химических или физических изменений в испытуемом образце

Одно нз требований правильиого проведеиия реометрических измереиий заключается в том, что необходимо избегать таких условий, при которых проявляется одновременное действие двух переменных – изменення скорости сдвнга и химических или физических измеиений образца.

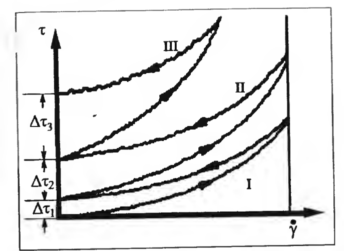


Рис. 108. Влияние химических или физических изменений в испытуемом образце на результаты измерений вязкости (пояснения в тексте)

Результаты измереннй, представленные на рис. 108, поясияют необходимость этого требования.

Испытуемым образцом в этом случае был пластизоль ПВХ, который представляет собой суспензию частиц ПВХ в жидком пластификаторе. Этот пластнфикатор заполняет пустоты между частицами ПВХ, придавая суспензии свойства высоковязкой гетерогенной жидкости, которая, как известно, проявляет дилатантный характер течения. При повышеини температуры пластнзоль ПВХ может переходить в гелеобразное состояние, и это означает, что пластификатор проникает в частицы ПВХ, в результате чего пластнзоль превращается в более или менее гомогенную, но гораздо более вязкую массу.

Кривая течення I (ее восходящая ветвь) свидетельствует об обычном дилатантном характере течения. Вторая, иисходящая ветвь этой кривой ие иакладывается иа первую, а проходит выше ее н достигает оси ордниат иа уровне $\Delta\tau_1$ от ее начала. Такая петля, иаправлениая против часовой стрелкн, могла бы напомннть о реопексном характере течеиня, который встречается более чем редко и который никоим образом ие опнсывает поведение ПВХ-пластнзоля. Это полностью подтверждается при втором и третьем цнклах этого испытания с тем же самым образцом пластизоля (кривые течения II и III), гистерезис которых увеличнвается с каждым иовым цнклом.

Этот необычный характер течения является результатом аккумулированной теплоты сдвига, которая стала причиной начала гелеобразования, из-за чего изменяются физическая структура пластизоля и взаимодействие частиц ПВХ с пластификатором.

Всякий раз, когда имеют место химические (вулканизация, отверждение) или физические (потеря растворителя, седиментация частиц и т. п.) процессы, оператор должен осознавать их вредное влияние, если только целью его работы не является как раз исследование именно этих процессов

6.3.7. Влияние неламинарного течения

При испытаниях ньютоновских жидкостей с очень низкой вязкостью, такой как у воды, в реометрах/вискозиметрах типа Серле можно получить кривую течения, схематически представленную на рис. 109.

При низких и средних скоростях сдвига кривая течения, как и ожидалось, линейна, но при высоких скоростях она резко теряет линейный характер. В этой части кривой течения заштрихованная область между измеренной кривой течения и теоретической (линейным продолжением ее) показывает количество дополнительной энергии сдвига, пошедшей на то, чтобы поддержать неламинарный режим течения. Нелинейное повышение напряжения сдвига по мере

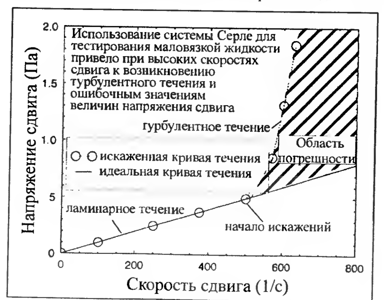


Рис. 109. Влияние перехода ламинарного течения в турбулентное на кривую течения ньютоновской жидкости

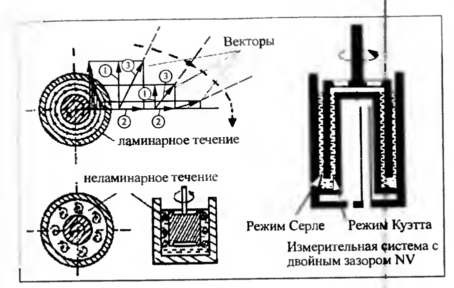


Рис. 110. Векторы результирующих сил, действующих в сдвиговом зазоре измерительной системы типа коаксиальных цилиндров, изменяют свое направление при переходе от внутреннего цилиндра к наружному, что может привести к неламинарному течению

линейного возрастания скорости сдвига вызвано переходом ламинарного режима течения в турбулентный. При необходимости оценки результатов измерений в единицах абсолютной вискозиметрии неламинарность течения каждый раз исключали из условий проведения испытаний. В соответствии с этим турбулентность можно рассматривать как нарушение режима, которое вызывает значительные ошибки результатов измерения вязкости (от 20 до 30% или более) каждый раз, когда были выбраны и остались незамеченными неправильные условия измерений.

Такой переход ламинарного течения в турбулентное связан с определенной конструкцией измерительной системы ротационных реометров (типа Серле), которая характерна тем, что ротор вращается, а наружный цилиндр неподвижен. Испытание низковязких жидкостей при высоких скоростях сдвига в измерительных системах типа Серле приводит к возникновению в образце вихрей и турбулентности. Причина их образования заключается в совместном действии тангенциальных и центробежных сил, действующих на элементы объема жидкости.

На рис 110 представлены эти силы, которые действуют на элементы объема, взятые в трех различных точках поперечного сечения зазора измерительной системы типа коаксиальных цилиндров. Тангенциальные силы закономерно снижаются от максимума вбли-

зи поверхности ротора до нуля у стенки внешнего цилиндра. По мере увеличения радиуса центробежная сила, действующая на элементы объема, уменьшается. На каждый элемент объема всегда действуют тангенциальные и центробежные силы, образующие результирующую силу, угол и величина вектора которой изменяются в радиальном направлении (поперек зазора). При этом может быть инициировано аторичное течение в кольцевом зазоре, которое приводит к завихрениям всякий раз, когда оказывается превышенным критериальное число Тейлора, которое связано как со скоростью течения, так и с кинематической вязкостью испытуемого образца.

Имеет смысл упомянуть о том, что в реометрах куэттовского типа подобная картина неламинарного течения не проявляется.

В измерительных системах куэттовского типа вращается внешний цилиндр, в то время как внутренний цилиндр (ротор) используют для определения вращающего момента. Элемент объема, вращающийся вблизи внешнего цилиндра, подвергается воздействию наибольшей круговой скорости. Однако под действием центробежных сил он не может двигаться наружу, так как очевидно, что он не может войти в стенку металлического наружного цилиндра. Любой другой внутренний элемент объема в кольцевом зазоре также неспособен двигаться наружу, так как он должен был бы переместить другие элементы объема, которые, как сказано выше, не могут перемещаться в радиальном направлении. Таким образом, исключено влияние центробежной силы, которая инициирует любой радиальный вектор, и поэтому в реометре куэттовского типа не образуются вихри, т. е. ламинарное течение не переходит в турбулентное

! Реометр типа Серле, снабженный измерительной системой с двойным зазором (по номенклатуре ХААКЕ – NV) имеет на внешней стороне ротора зазор типа Серле и, кроме того, зазор типа Куэтта – на его внутренней стороне. При использовании измерительной системы типа NV также можно попасть в область неламинарного течения в случае исследования низковязких жидкостей при высоких скоростях сдвига. Операторы должны представлять себе такую возможность и связанные с этим большие ошибки измеряемых величин.

6.3.8. Влияние величины зазора на точность результатов измерения вязкости

В разд. 3.1.4 уже было отмечено, что величина зазора выбранной измерительной системы очень сильно влияет на точность измерения вязкости неньютоновской жидкости. Чем меньше зазор, т. е. чем ближе отношение $\delta = R_a/R_i$ к 1,00, тем более точными будут измеренные значения вязкости. При данной частоте вращения ротора

n (мин$^{-1}$) скорость сдвига на расстоянии радиуса ротора равна произведению n на коэффициент, зависящий от отношения радиусов

при $\delta_1 = 1{,}01$ $\qquad \dot{\gamma}_1 = 10{,}6n$;

при $\delta_2 = 1{,}10$ $\qquad \dot{\gamma}_2 = 1{,}1n$,

при $\delta_3 = \infty$ $\qquad \dot{\gamma}_3 = 0{,}2n$.

Для образца адгезива, исследованного в измерительных системах с указанными значениями δ при одной и той же скорости ротора, получим следующие значения вязкости:

$\eta_1 = 6{,}78$ мПа · с $\qquad$ (100%);

$\eta_2 = 10{,}72$ мПа · с $\qquad$ (158% от η_1);

$\eta_3 = 16{,}0$ мПа · с $\qquad$ (236% от η_1).

Можно допустить, что величина η_1 наиболее близка к истинной вязкости образца. При измерении вязкости ньютоновских жидкостей во всех измерительных системах типа коаксиальных цилиндров с различными значениями отношения δ и даже с ротором, помещенным в очень большой сосуд, будут получены идентичные результаты. Поскольку при обычной проверке качества жидкостей количество неньютоновских образцов далеко превосходит количество ньютоновских масел, правильный выбор измерительной системы очень важен для точных измерений вязкости суспензий, дисперсий, расплавов полимеров и т. д.

6.3.9. Влияние величины зазора на фазовое разделение дисперсий

При испытании на CR-вискозиметрах таких дисперсий, как зубная паста или смеси глины с водой при высокой концентрации частиц наполнителя, которые хорошо смешаны с жидкостью до образования пасты, можно получить кривую течения, аналогичную представленной на рис. 111. Программированное линейное возрастание скорости сдвига от нулевого значения чаще всего дает начальное скачкообразное возрастание напряжения сдвига (указывающее на предел текучести), а затем дальнейший постепенный рост напряжения.

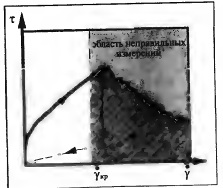


Рис. 111. Увеличение скорости сдвига выше критического уровня ($\dot{\gamma}_{кр}$) дает неправильные результаты измерения вязкости дисперсий, в которых может проявляться разделение фаз

При критическом значеиии скорости сдвига $\dot{\gamma}_{кр}$ кривая начинает сильно отклоняться от первоначального направления. При дальнейшем увеличении скорости сдвнга кривая идет вниз, и значение напряжеиия сдвига падает почти до иуля. Если продолжить нзмерения, но уже с линейным сннжеиием скорости сдвига, то вторая крнвая течения не будет следовать первой, а "поползет" обратио к нулевому зиачению скорости сдвига при более иизком уровне иапряжения.

Участок кривой течеиия за $\dot{\gamma}_{кр}$ должен рассматриваться как ошибочиый, н его оценка приведет к результатам, бесполезным с точки зрения реологии. Можно допустить (рис. 112), что в этом случае при данной критической скорости сдвига нспытуемая паста в измернтельиом зазоре разделнтся иа две фазы: тонкий жидкнй слой у поверхности ротора н остальную, неподвижную, часть образца. В действительиостн это означает, что прн данных условиях геометрия кольцевого зазора резко нзменена. Только небольшая доля образца вблнзн ротора, содержащая преимуществеино жидкую часть образца, подвергается сдвигу в иовообразованном зазоре коаксиальных цилиндров, причем размер зазора неизвестеи. Поскольку этот слой жидкости обладает малой вязкостью, то н измереиная величииа иапряжеиия сдвига будет малой, вследствие чего и иаблюдается падеиие кривой течения прн высоких скоростях сдвига. Как только образец разделнлся на неподвижную массу у стенки виешнего цилнндра и тоикнй слой вблнзн ротора, ои никогда уже

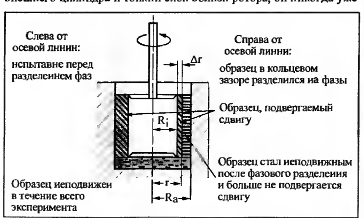


Рис. 112 Разделение дисперсий на фазы, приводящее к иеодиородиой деформации образца в сдвиговом зазоре

ие восстановится при обратном изменении скорости сдвнга. Если иа крнвой течения имеет место такой срыв, что свидетельствует о разрушении образца, в дальиейшем необходимо ограничить измерения скоростью сдвига не более $\dot{\gamma}_{кр}$

Каждый случай резкого отклонения кривой течеиия от монотонного возрастания дает достаточное основание для предположения о нарушеиии однородностн образца*.

6.3.10. Нарушения при испытании вязкоупругих образцов

Кривая иа рис. 113 наглядно представляет кривую теченя, которая виачале выглядит как обычиая кривая течения неиьютоновской жидкости, ио далее, за критнческой скоростью сдвнга, возникают сильные флуктуацин, после чего кривая спадает.

Очень миогие расплавы н растворы полнмеров, а также тестообразные вещества прн высокой скоростн сдвига проявляют все возрастающую упругость. Это обусловлено так называемым "эффектом Вайссенберга": возрастание скоростн сдвнга прнводнт как

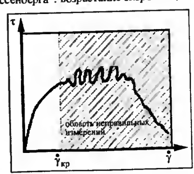


Рис. 113. Вязкоупругое поведение образца, приводящее к эффекту Вайссенберга. При измереииях вязкости выше критической скорости сдвига получают неверные результаты

* Автор затрагивает здесь очень важиую проблему о причииах иетрадициоиных форм кривой течеиия. Для растворов и расплавов полимеров при высоких скоростях сдвига характерен так называемый спурт-эффект, заключающийся в резком увеличении скорости течеиия материала в условиях практически постоянного иапряжения сдвига. Иногда этот эффект проявляется в виде периодического скольжения – прилипаиия. Образец при этом не разрушается иа макроуровне, но способен претерпевать релаксациоиные или фазовые переходы. Для гетерофазных систем, например смесей несовместимых полимеров, появление крнвых течения с максимумом отражает морфологические перестройки. Подробиее об этом см. поз. 2 в дополиительиом списке литературы. – *Прим. ред. перевода.*

к увеличению напряжения сдвига, так и к появлению норма... напряжений, которые в конце концов могут превысить ...дви... напряжения. Когда это происходит, нормальная сила создает неста... бильные условия в образце, подвергаемом сдвигу, и в кон... счете "выталкивает" образец из сдвигового зазора. Поскольку ...ю... измерительного узла заполнен лишь частично, сигнал напряжения сдвига теряет смысл. Выше $\gamma_{кр}$ кривая течения уже не может быть расценена как достоверная.

Чтобы замедлить проявление упругости, связанной с возмущениями при использовании программы линейного возрастания скорости сдвига, т. е. измерить достоверные значения вязкости при более высоких скоростях сдвига, можно взять измерительные системы со значительно меньшим отношением δ или с меньшим углом конуса, если, конечно, размер частиц в образце позволит это. В действительности в открытой измерительной системе нельзя избежать "выползания" системы из измерительного зазора, но можно сместить проявление этого эффекта в сторону более высоких скоростей сдвига, применив более подходящие измерительные системы.

Операторы должны внимательно следить за формой кривой течения и за роторами измерительных систем, чтобы проверить, не выдавилась ли часть образца из кольцевого зазора или на ободок конуса.

6.3.11. Влияние потери растворителя

Многие жидкости и дисперсии содержат жидкую фазу, которая может испаряться уже при комнатной температуре и еще сильнее – при повышенных температурах. Испарение снижает содержание жидкой фазы при данной температуре и таким образом постепенно изменяется состав образца, что с течением времени приводит к возрастанию его вязкости (рис. 114, кривая, обозначенная треугольниками). Если не предотвратить испарение, результаты измерения вязкости будут зависеть от новой переменной неизвестной величины, и их следует считать весьма сомнительными. Еще хуже, когда потеря растворителя приводит к формированию пленки на наружной открытой поверхности образца, которая "склеивает" ротор с наружным цилиндром или конус с плоскостью.

Для того чтобы свести к минимуму или резко снизить по...ю растворителя, существует ряд технических решений.

1. Можно уменьшить поверхность образца, контактирующую с воздухом, путем выбора измерительной системы с малым размером кольцевого зазора, т. е. систему коаксиальных цилиндров с малым отношением δ или систему конус–плоскость с малым углом конуса.

2. В случае измерительной системы типа коаксиальных цилиндров влияние потери растворителя можно свести к минимуму разумным переполнением системы выше верхнего края ротора. Этот

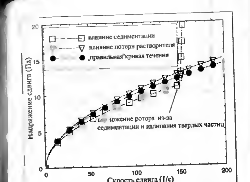


Рис 114 Влияние потери растворителя или седиментации частиц на результаты измерения вязкости дисперсий

избыток образца некоторое время будет создавать своего рода "крышку" над образцом в кольцевом зазоре. Потеря растворителя с поверхности избытка образца оказывает незначительное влияние на результаты измерений напряжения сдвига или вязкости, так как этот избыток образует широкий слой от наружного цилиндра до тонкого вала ротора и поэтому при сдвиге вносит пренебрежимо малый дополнительный вклад в скорость и напряжение сдвига образца в целом. При высоких скоростях вращения ротора переполнения (как было упомянуто выше) следует избегать.

> ! Переполнение измерительных систем конус–плоскость или плоскость–плоскость с целью предотвращения потери растворителя не является разумным решением, так как это увеличивает активный радиус системы, а напряжение сдвига и вязкость пропорциональны радиусу в третьей степени. Даже незначительное переполнение может существенно повлиять на точность вискозиметрических результатов.

3. Измерительные системы конус–плоскость и плоскость–плоскость могут быть укомплектованы специальной куполообразной стеклянной крышкой (часто называемой “ловушкой для растворителя”), которая располагается над конусами и уменьшает потерю растворителя. Первоначальное испарение растворителя повышает парциальное давление пара растворителя в пространстве под ловушкой, что снижает скорость последующего испарения растворителя.

4. Если растворитель при давлении окружающей среды, но при повышенных температурах испаряется почти моментально, то никакие вышеописанные технические ухищрения не эффективны. Для проведения точных измерений вязкости таких жидкостей следует выбрать специальную измерительную систему, которую вместе с образцом вставляют в автоклав, где поддерживается повышенное давление. Магнитная муфта передает крутящий момент, создаваемый реометром (вискозиметром), через мембрану из нержавеющей стали на ротор внутри автоклава. Эта специально созданная измерительная система может быть сконструирована таким образом, чтобы выдержать давление до 20, 100 или даже 1000 бар, и с ее помощью можно определить вязкость группы образцов, содержащих растворитель. Такая ячейка, работающая под давлением, особенно удобна при измерении водных растворов и суспензий при температуре выше 100 °C*.

6.3.12. Влияние седиментации частиц в дисперсиях

Множество низковязких дисперсий, таких как низкокачественный соус для салата или цельная кровь, содержит значительную долю твердых частиц, которые могут осаждаться, если дисперсию выдержать долгое время в сосуде или в кольцевом зазоре между коаксиальными цилиндрами измерительных систем при неподвижном или медленно вращающемся роторе. Седиментация изменяет состав образца, и это обычно приводит к снижению вязкости во времени (рис. 114, кривая с точками в виде квадратов) по сравнению с подобными образцами, в которых частицы не могут осаждаться (рис. 114, кривая с точками в виде черных кружков). Если все частицы при осаждении образуют плотный осадок (рис. 115), то в конечном счете это будет действовать на ротор как дополнительный тормоз с таким эффектом, как будто кривая течения “выстреливает” вверх.

Седиментация не может быть полностью преодолена, но ее влияние на результаты измерений вязкости может быть сведено к минимуму с помощью следующей процедуры.

* При этом необходимо учитыватть влияние давления на вязкость! – *Прим. ред. перевода.*

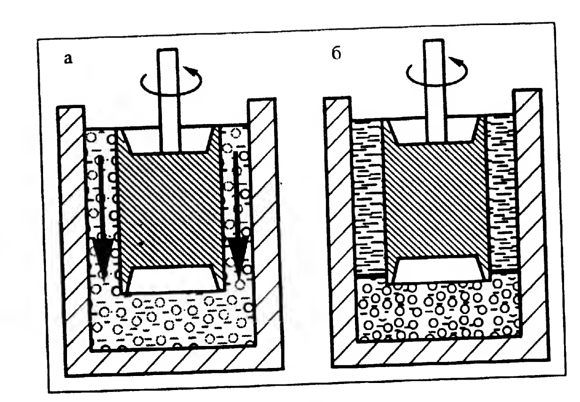


Рис.115. Седиментация частиц в дисперсиях:
а – процесс седиментации; *б* – седиментация завершена

После загрузки образца в кольцевой зазор подождите несколько минут, для того чтобы образец достиг заданной температуры, после чего приступите к записи кривой течения обычным образом, начиная с малых заданных значений напряжений (скоростей) сдвига и до высоких (в течение ~5–10 мин). Можно изменить эту процедуру: немедленно после заполнения измерительной системы включить вращение ротора на максимальную заданную скорость. При такой высокой скорости вращения образец нагревается главным образом из-за теплоты трения, а не благодаря теплопроводности стенок внешнего цилиндра, окруженных термостатирующей рубашкой. Таким образом, заданная температура измерения может быть достигнута гораздо быстрее, чем в том случае, когда образец термостатируют в неподвижном состоянии. При высокой скорости перемешивания хорошо известный эффект “хула-хуп” воспрепятствует седиментации частиц. Затем скорость вращения ротора (как линейную функцию времени) быстро снижают, так что процесс седиментации почти не проявляется. При обычной процедуре измерения вязкости цельной крови она перемешивается в течение 2 мин при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 200\ c^{-1}$. Измеренное в конце этого периода напряжение сдвига может быть пересчитано в значение вязкости η_{200} (относительно $\dot{\gamma} = 200\ c^{-1}$). Затем скорость сдвига скачком снижают до постоянного значения $\dot{\gamma} = 1\ c^{-1}$ и выдерживают 1 мин. Полученное на этой второй фазе измерения значение напряжения сдвига аналогичным образом пересчитывают в значение вязкости η_1. При медицинской оценке цельной крови обе эти величины вязкости, а также их отношение считаются важными.

При таком обратном режиме измерений был исключен длительный период термостатирования и тем самым исключена седиментация красных кровяных телец в плазме в то время, когда ротор находился в состоянии покоя. Путем такой процедуры измерений можно реально измерить вязкость крови как при низкой скорости сдвига, когда красные кровяные тельца сильно агрегируются, так и при высокой, когда эти частицы ориентируются в потоке.

Таким образом, для получения высокоточных вискозиметрических результатов, которые являются существенными для данного технологического процесса, научного исследования связи реологических свойств с молекулярной структурой полимеров или при контроле качества, недостаточно располагать **хорошим реометром**. Нужен еще и **грамотный оператор**, досконально разбирающийся во всех "хитростях этого ремесла".

7. ПРОБЛЕМА ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕПЛА ПРИ СДВИГЕ

Энергия, необходимая для поддержания течения в кольцевом зазоре ротационного вискозиметра, в конечном итоге превращается в теплоту.

Количество тепла, выделяемого при сдвиге, и соответствующий подъем температуры можно рассчитать по следующим уравнениям, исходя из предположения, что при измерении вязкости поддерживаются адиабатические условия, т. е. отсутствует теплообмен с окружающей средой:

$$N = M_d\Omega;$$
$$A = M_d\Omega t,$$

где N – энергия, Н · м/с; A – работа, Н · м = Дж; M_d – крутящий момент, Н · м; Ω – угловая скорость, $с^{-1}$; t – время, с.

Крутящий момент M_d линейно связан с напряжением сдвига τ:

$$M_d = 2\pi h R_j^2 \tau.$$

Угловая скорость Ω линейно связана со скоростью сдвига $\dot\gamma$:

$$\Omega = \frac{R_a^2 - R_j^2}{2R_a^2}\dot\gamma.$$

Подставив M_d и Ω в выражение энергии N, получим:

$$N = \pi(R_a^2 - R_j^2)h\frac{R_j^2}{R_a^2}\dot\gamma\tau.$$

Здесь

$$\pi(R_a^2 - R_j^2)h = V_s,$$

где V_s – объем образца в кольцевом зазоре, см^3.

Тогда

$$N = V_s\frac{R_j^2}{R_a^2}\dot\gamma\tau = V_s\frac{1}{\delta^2}\dot\gamma\eta\dot\gamma,$$

где $\tau = \eta\dot\gamma$, и

$$N = V_s\eta\frac{\dot\gamma^2}{\delta^2}\left[\frac{\text{Н·м}}{\text{с}}\right]. \quad (68)$$

Эта энергия вызывает увеличение температуры ΔT объема образца V_s за период времени t:

$$N = c\rho V_s\frac{\Delta T}{t},$$

где ρ – плотность образца, Н · с^2/м^4; c – средняя удельная теплоемкость образца, Дж/(кг · К); T – температура, К.

После перегруппировки этого уравнения получим выражение для расчета увеличения температуры за единицу времени:

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{N}{c\rho V_s} = \frac{\eta}{c\rho}\frac{\dot\gamma^2}{\delta^2}, \quad (69)$$

откуда следует, что температура возрастает пропорционально квадрату скорости сдвига и обратно пропорционально квадрату отношения радиусов.

При необходимости проведения измерений при высоких скоростях сдвига обычно выбирают малый размер измерительного зазора, при котором отношение радиусов δ примерно равно 1,00. Из-за этого сдвиговый нагрев может быть весьма значительным, если измерения проводят в течение длительного периода времени.

Во время реальных измерений адиабатические условия не соблюдаются, так как хотя выделяющееся тепло быстро передается стенкам наружного цилиндра и ротора, в образцах с низким коэффициентом теплопроводности и при длительных измерениях тепловыделение происходит быстрее, чем может рассеиваться во внешнюю среду.

В подобном случае даже наиболее изощренные способы контроля и поддержания температуры не могут предотвратить нежелательное повышение температуры в результате сдвигового тепловыделения. Эта проблема менее серьезна в капиллярных вискозиметрах, потому что при экструзии бóльшая часть образующегося тепла уходит из капилляра вместе с экструдатом.

Кривая течения, снятая в ротационных вискозиметрах при высокой скорости сдвига, в частности когда превышена критическая

скорость сдвига, может не соответствовать своему истинному виду. Это является следствием накопления теплоты сдвига в испытуемом образце, в результате чего вязкость падает. Чтобы свести к минимуму влияние сдвигового тепловыделения, используют практический прием, заключающийся в том, что кривые течения снимают не непрерывно, а периодически. Скорость ротора увеличивают поэтапно; таким образом, во время остановки ротора – перед тем как его скорость изменится от одного фиксированного значения до другого, более высокого, – температура образца восстанавливается до своего прежнего уровня.

Всякий раз, испытывая высоковязкие образцы при высоких скоростях сдвига, следует остерегаться сдвигового тепловыделения и его влияния на результаты измерений вязкости.

8. ИЗУЧЕНИЕ ДВУХ ВАЖНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ: ТИКСОТРОПИИ И ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ

8.1. Измерение тиксотропии

В разделе "Тиксотропия" было кратко рассмотрено такое характерное для некоторых веществ явление, как зависимость напряжения сдвига от времени. Тиксотропией называют способность вещества изменяться от состояния высоковязкого геля до золя с гораздо более низкой вязкостью в результате приложения высокого сдвигового напряжения в течение некоторого продолжительного периода времени. Важным критерием тиксотропии является обратимость процесса возрастания вязкости вещества в период покоя. Для действительно тиксотропных веществ процесс перехода геля в золь и золя в гель бесконечно обратим.

Сама по себе тиксотропия не является ни хорошим, ни плохим свойством, но в определенных областях применения она может играть как положительную, так и отрицательную роль. Покрытие, которое мазками кисти быстро размазывается тонким слоем, можно легко наносить. При нанесении слоя покрытия на вертикальную стену обратное быстрое загустевание и увеличение вязкости покрытия в состоянии покоя способствуют предотвращению его стекания со стены. В то время как легкость разрушения тиксотропной структуры данного вещества может быть важна при определении подходящего двигателя для мешалки или смесителя, а низкая вязкость золя способствует смешению его с другими ингредиентами, наиболее важным техническим аспектом тиксотропии часто является скорость восстановления структуры. Известно, что если обратное

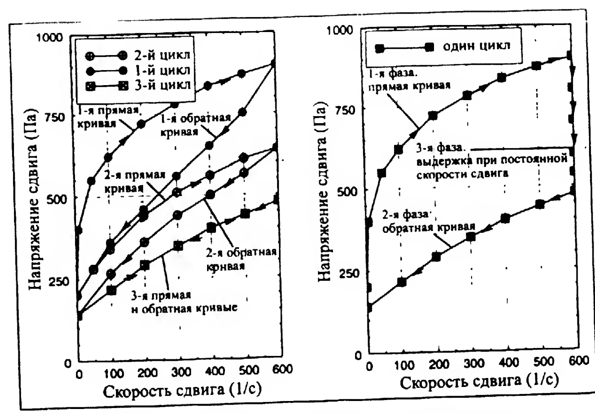


Рис. 116. Изучение тиксотропии на CR-реометре: определение площади петли гистерезиса между верхней (прямой) и нижней (обратной) кривыми течения

загустевание тиксотропной дисперсии препятствует таким процессам, как седиментация и стекание, то эта цель не будет достигнута, если жидкость возвращается в состояние геля через час или более после ее быстрой заливки в бутыли или контейнеры в виде золя. Если такая жидкость не восстановит свою гелеобразную структуру почти мгновенно, имеющиеся ингредиенты, такие как частицы лука, перца, петрушки и т. д. в салатном соусе или лекарство в средстве от кашля, осядут на дно сосуда и самопроизвольно никогда не поднимутся вновь.

8.1.1. Оценка прочности тиксотропных структур

Оценка тиксотропии жидкости по кривым гистерезиса, полученным на CR-реометрах. Процедура этих измерений заключается в том, что за период времени от t_1 до t_2 получают сначала верхнюю (в режиме линейного возрастания скорости сдвига), а затем и нижнюю (в режиме линейного снижения скорости сдвига) кривые течения (см. рис. 10). Первая кривая, расположенная над второй, ограничивает площадь петли гистерезиса, которая пропорциональна энергии, необходимой для разрушения тиксотропной структуры.

Полного разрушения тиксотропной структуры нельзя достичь после единичного цикла записи восходящей кривой течения, за которой немедленно следует запись нисходящей кривой. Может потребоваться второй, третий или даже четвертый циклы записи восходящей и нисходящей кривых в аналогичном режиме; с каждым циклом площадь гистерезиса будет уменьшаться – до тех пор, пока обе кривые не совпадут (рис. 116, слева). Это свидетельствует

о том, что состояние золя уже достигнуто и вся тиксотропная структура действительно разрушена этим дополнительным сдвигом.

Общая программа процедуры измерений выглядит следующим образом. Когда скорость сдвига восходящей кривой течения достигает верхнего предела, она поддерживается постоянной некоторое время t_3, за которое структура разрушается полностью, после чего по истечении времени t_2 скорость сдвига по нисходящей кривой возвращается к нулю. Обширная площадь гистерезиса, заключенная в пределах этого единственного цикла измерений, определяет величину тиксотропии испытуемого образца (рис. 116, справа).

Современное программное обеспечение компьютера позволяет рассчитать площади под восходящей и нисходящей кривыми, вычесть одну из другой и, разделив эту разность на объем образца, оценить энергию тиксотропии образца в джоулях, отнесенных к единице объема образца в сдвиговом зазоре

Можно также проследить зависимость степени разрушения структуры от времени при заданной постоянной скорости сдвига. Разность между напряжением сдвига в начале измерения (уровень геля) и асимптотически достигнутым напряжением сдвига (уровнем золя) указывает на относительную величину тиксотропии образца.

Эти измерения в том виде, в каком они были описаны, имеют один большой недостаток: результаты измерений даже для идентичных образцов часто трудновоспроизводимы. Множество дисперсий обладают такой непрочной тиксотропной структурой, что заметная доля ее частично разрушается уже при введении образца в узкий и длинный сдвиговый зазор, особенно в измерительных системах типа коаксиальных цилиндров. Так как процедура заполнения измерительного зазора зависит от оператора, то сдвиговая предыстория образца может меняться от одного образца к другому. Может потребоваться много времени (минут или даже часов) на то, чтобы образец, оставленный в состоянии покоя внутри измерительной системы, полностью восстановил свою структуру до состояния геля.

При измерениях общей энергии тиксотропии следует отдать предпочтение измерительным системам конус–плоскость и плоскость–плоскость и программируемому медленному осевому движению, каждый раз одному и тому же, для того, чтобы установить заданную величину зазора между конусом и плоскостью или между плоскостями. Зачерпнуть чайной ложкой образец из контейнера и поместить его на нижнюю плиту – значит уже подвергнуть образец предварительному сдвигу. Хотя конечная стадия заполнения сдвигового зазора и радиальное выдавливание некоторого количества образца представляют собой более значительный предварительный сдвиг, зато вся процедура в целом воспроизводима и позволяет проводить автоматическое медленное установление зазора по определенной программе, полностью устраняя влияние оператора.

Определение кривых гистерезиса посредством современных CS-реометров с альтернативными режимами CS и CR. Хотя ранее и было отмечено, что в большинстве случаев измерения с помощью CS- и CR-реометров дают идентичные результаты, однако при определении кривых гистерезиса между этими двумя режимами работы реометра имеются различия, которые следует рассмотреть.

Выше было показано, что в CR-реометре задают диапазон скорости сдвига и верхнее значение скорости сдвига можно сохранять в течение определенного периода времени t_3, пока тиксотропная структура не разрушится полностью. При измерениях на CS-реометрах можно задать диапазон напряжений сдвига, но невозможно поддерживать постоянное значение полученной в результате этого скорости сдвига для какого-либо определенного значения напряжения сдвига независимо от данного образца. Если напряжение сдвига поддерживается постоянным в течение некоторого периода времени t_3, то скорость сдвига продолжает возрастать вследствие разрушения тиксотропной структуры, т. е. частота вращения ротора будет возрастать из-за отсутствия пределов, заданных программой испытания. Когда в конце периода t_3 напряжение сдвига спадает, для различных тиксотропных образцов нижняя кривая будет начинаться при разных скоростях сдвига, что затрудняет сравнение образцов (рис. **117, слева**).

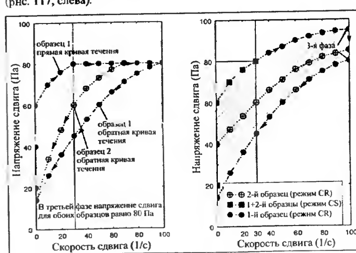


Рис. 117. Сравнение кривых гистерезиса, полученных на реометре в режиме CS и при сочетании режимов CS и CR

Применение реометра в режиме CS, как будет показано ниже, дает возможность хорошо охарактеризовать предел текучести, который почти всегда является еще одним критерием тиксотропности жидкостей. В этом отношении измерения в CS-режиме лучше, чем в режиме CR (см. также рис. 25), хотя для сравнения тиксотропных структур между собой режим CR предпочтительнее. Поэтому имеет смысл программировать реометр таким образом, чтобы сочетать оба режима измерений в одном эксперименте.

Во время начальной фазы измерения в режиме CS (рис. 117, справа) программа линейного возрастания напряжения сдвига задается с превышением предела текучести. Достигнув заданного по умолчанию значения напряжения, реометр программируют на переход в режим CR, т. е. вместо заранее заданного напряжения и измерения полученной скорости деформации программируют линейное возрастание скорости сдвига до ее верхнего предельного значения и измеряют полученное в результате напряжение сдвига. Как отмечалось выше, оставаясь в режиме CR, можно выдержать максимальное значение скорости сдвига постоянным в течение некоторого заданного периода времени t_3, а затем, не выходя из режима CR, вновь линейно снизить скорость сдвига до нуля. Хотя верхняя кривая является сочетанием сегментов, снятых в CS- и CR-режимах, площадь петли гистерезиса определяют только в режиме CR. Сочетание обоих режимов позволяет использовать положительные стороны того и другого: точное измерение предела текучести и надежное сравнение энергий тиксотропии (примеры измерений I и II).

8.1.2. Измерение скорости восстановления структуры геля деформированной тиксотропной жидкости

А. Используя CR-реометр в режиме CR при двух заданных постоянных значениях скорости сдвига, устанавливают зависимость напряжения сдвига от времени в процессе разрушения (при высокой скорости сдвига) и последующего восстановления (при очень низкой скорости сдвига) структуры тиксотропных жидкостей.

Любой хороший CR-вискозиметр или реометр покажет существование тиксотропии, связанной с понижением напряжения сдвига (или вязкости) во времени при заданных высоких значениях постоянных скоростей сдвига.

Измерение скорости восстановления тиксотропной структуры часто имеет более важное технологическое значение, чем измерение скорости и степени ее разрушения, потому что именно скорость восстановления структуры является существенно важным фактором в случаях осаждения дисперсий, стекания и выравнивания покрытий. В принципе восстановление означает, что жидкость, находящаяся в состоянии золя, в покое восстанавливает свою структуру.

Невозможно измерить реологические характеристики при нулевой деформации, поэтому необходимо выбрать такие скорости сдвига, которые, с одной стороны, достаточно малы и не могут препятствовать восстановлению межмолекулярной структуры, а с другой стороны, не настолько велики, чтобы разрушить непрочную структуру, которая только начала заново выстраиваться. Обычные вискозиметры и реометры плохо справляются с этой задачей, потому что они недостаточно чувствительны для измерения достоверных величин напряжений при очень низких скоростях сдвига. Реометры, снабженные воздушными подшипниками на оси ротора и шаговыми датчиками деформации, такие как ХААКЕ Реостресс RS100, обладают такой высокой чувствительностью, которая позволяет получать вполне достоверные результаты подобных измерений.

На рис. 118 показано возрастание напряжения сдвига или вязкости (характер зависимости такой же) во времени при воздействии очень малой и постоянной во времени скорости сдвига, моделирующей "состояние, близкое к неподвижности". Восстановление в противоположность разрушению тиксотропной структуры является длительным процессом, когда для достижения полностью гелеобразного состояния требуется много минут, часто часов, а иногда и дней. Но даже если нет желания или возможности долго ждать, все же важно узнать, насколько высокой или низкой будет начальная скорость восстановления, т. е. установить долю восстановления

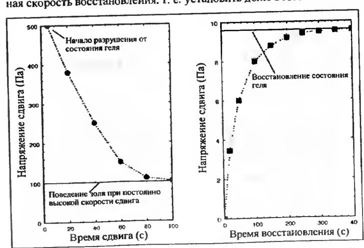


Рис. 118. Исследование разрушения и восстановления тиксотропной структуры на ротационном реометре в режиме CR (две стадии испытания)

структуры за первые 5 или 10 минут, что имеет большое значение для характеристики процессов стекания покрытий, осаждения дисперсий и т. д.

Б В первой фазе измерений для разрушения тиксотропной структуры используют CS-реометр в режиме CR, а во второй фазе его переключают в режим CS и приступают к испытаниям в динамическом режиме для измерения скорости восстановления тиксотропной жидкости (рис. 119).

От метода, описанного в пункте А, данный метод исследования процесса восстановления структуры отличается только второй фазой. Вместо заданной постоянной во времени скорости сдвига испытание проводят в динамическом режиме: образец подвергают малым колебательным деформациям, в результате чего восстановление тиксотропной структуры регистрируют по возрастанию модуля накопления G' и/или модуля потерь G'' Преимущество данного метода заключается в том, что во время измерений молекулы жидкости действительно остаются в покое, т. е. не создается препятствий для молекул, формирующих сетчатую структуру геля. Дело в том, что прежде чем происходит разрыв связей между молекулами или элементами объема дисперсной фазы под действием малого напряжения, действующего в одном направлении, это направление меняется на обратное

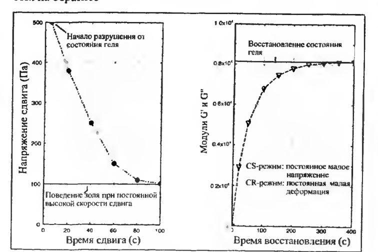


Рис. 119. Чередующиеся CR- и CS-режимы работы реометра при измерении разрушения тиксотропной структуры (в режиме CR) и восстановлении ее (в режиме CS)

8.2. Измерение предела текучести

Много лет реологи дискутировали о том, существует ли "нечто подобное пределу текучести" Утверждали, что если просто достаточно долго ожидать, то даже "горы могут течь". Так, оконные стекла Шартрского собора стали тоньше в верхней и толще в нижней части. Даже твердое стекло фактически является ньютоновской жидкостью со сверхвысокой вязкостью при скорости сдвига, которая, как было установлено для этих оконных стекол, оказалась равной $\dot{\gamma} < 10^{-10}$ c^{-1} Но каждый знает, что стекло можно считать хрупким твердым телом. Вопрос о том, может ли существовать предел текучести в реальных жидкостях, можно рассматривать как "академический". Если практический опыт показывает, что нечто подобное может быть обнаружено и с успехом использовано на практике с учетом интервалов времени от секунд до часов или дней, то это должно быть использовано.

Идея предела текучести состоит в том, что существует предельное напряжение, ниже которого образец ведет себя как твердое тело: воздействие напряжения вызывает в нем упругую реакцию, как у пружины, а при снятии напряжения деформация образца тотчас полностью исчезает. Ниже предела текучести наблюдается линейная пропорциональность между установленным напряжением и деформацией. Элементы объема временно деформируются, но их необратимого перемещения при этом не происходит.

Выше предела текучести образец действительно начинает течь – установленное напряжение приводит к неограниченной деформации, и теперь напряжение связано со скоростью деформации соотношением, в котором вязкость выступает в качестве коэффициента пропорциональности.

Никого из тех, кто, например, намазывает масло на хлеб или производит джем, не интересует, может ли что-то течь в течение сотен лет. Будучи намазанным на ломтик хлеба, масло не должно стечь в течение 2–3 мин, т. е. прежде, чем ребенок съест этот ломтик. Мы рассчитываем, что часть зубной пасты, выдавленная из тюбика на щетку, сохранит свою цилиндрическую форму, пока мы не начнем чистить зубы. Жизненный опыт нам подсказывает, что некоторые краски не стекают с вертикальных стен и что в некоторых дисперсиях частицы не оседают. Из приведенных выше примеров ясно видно, что в различных дисперсиях возможно образование межмолекулярных связей и/или межмолекулярного взаимодействия между частицами, в результате чего образуется временная сетчатая структура, предотвращающая деструкцию под влиянием усилия сдвига, величина которого ниже критического уровня напряжения. Это критическое усилие (или напряжение) может быть измерено, и его называют "пределом текучести".

8.2.1. *Применение CS-реометра для измерения предела текучести*

Измерение пределов текучести является идеальной областью применения реометров с контролируемым напряжением. Они позволяют запрограммировать возрастание напряжения до тех пор, пока оно не превысит предела текучести и образец не начнет течь. Приложенное напряжение действует непосредственно на ротор, который в измерительной системе типа коаксиальных цилиндров окружен испытуемым образцом. Ниже предела текучести образец можно представить как твердое тело, соединяющее ротор и внешний цилиндр друг с другом. Только когда приложенное напряжение превысит предел текучести, характерный для образца, находящегося в кольцевом зазоре, ротор может начать вращаться с определенной скоростью сдвига. Если в режиме CS получить кривую течения с напряжением по оси ординат и измеренной скоростью сдвига по оси абсцисс (что более принято, чем обратное обозначение осей координат), то полученные точки сначала поднимаются вертикально по оси ординат до достижения предельного напряжения, после чего кривая течения отходит от оси ординат, как ранее было показано на рис. 25. Точка отклонения кривой течения от начального вертикального отрезка на оси ординат вполне отчетлива, и поэтому позволяет точно определить величину критического напряжения.

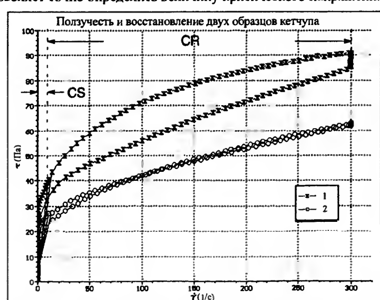


Рис. 120. Применение CS-реометра для получения верхней и нижней кривых течения двух образцов кетчупа с различными пределами текучести

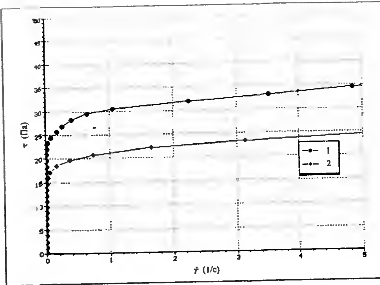


Рис. 121 Увеличенные начальные участки кривых течения (см. рис. 120), позволяющие измерить пределы текучести двух образцов кетчупа

Данный график также показывает различие между величинами предела текучести, измеренными CS- и CR-реометрами. На рис. 120 представлены две кривые течения двух образцов кетчупа, которые различаются пределами текучести и тиксотропией. На первой стадии испытания измерения проводили в режиме CS с последующим переходом на режим CR на второй стадии. Для определения предела текучести этих образцов гораздо лучше выбрать начальный диапазон скоростей сдвига, как это показано на рис. 121

8.2.2. *Применение CR-реометра для определения предела текучести*

На рис. 25 были представлены результаты измерения предела текучести с помощью CR-реометра, снабженного пружинным датчиком крутящего момента. Этот датчик представляет собой "мягкую" пружину, которая для измерения полного диапазона крутящего момента закручивается на 90°. Конструкция такого реометра предусматривает прямую связь между двигателем и тахометром. Сигнал скорости вращения поступает не от ротора, а от тахометра, который связан с ротором только гибкой закручивающейся пружиной с углом поворота 90°, соответствующим полному диапазону крутящего момента. Ниже предела текучести двигатель и ротор вращаются с разной скоростью. Двигатель уже вращается, тогда как ротор еще неподвижно зажат окружающим его образцом. Тахометр-генератор

выдает сигнал вращения, и в результате закручивания пружины получают сигнал напряжения сдвига τ, линейно связанный с модулем упругости пружины (датчика), но не являющийся характеристикой образца.

Кривая гечения, построенная с помощью CR-реометра, ниже предела текучести начинается в начале координат и линейно возрастает с углом наклона, четко отклоняющимся от вертикали. При достижении предела текучести ротор освобождается от влияния образца, находящегося в кольцевом зазоре, и в этот момент его скорость вращения почти моментально увеличивается до скорости двигателя. При дальнейшем возрастании скорости сдвига скорости как двигателя, так и ротора равны Когда предел текучести превышен, кривая течения совершенно явно изменяет свой наклон Это хорошо известная процедура определения значения ординаты, соответствующей точке отклонения хода кривой течения, как предела текучести, даже если эта величина часто намного выше значения предела текучести, измеренного на CS-реометре.

Относительно недавно сконструированы CR-реометры с "жестким" пружинным или торсионным элементом, который закручивается всего лишь на 0,5° в диапазоне изменения крутящего момента от 0 до 100%. В этом случае измерение предела текучести лучше проводить в "режиме контролируемой деформации" (CD), построив зависимость крутящего момента от времени при постоянной малой скорости вращения ротора. В случае образца, обладающего пределом текучести, крутящий момент сначала возрастает до максимальной величины. Как только этот пик достигнут, кривая крутящего момента обычно быстро спадает, поскольку большинство образцов со структурой геля проявляют высокую тиксотропию. Этот пик характеризует предел текучести данного образца. Зависимость крутящего момента от времени достигает пика, лишь слегка отклоняясь от оси ординат. Это показывает, что и ротор очень медленно движется. Это может быть интерпретировано как указание на некоторую ползучесть и, возможно, на некоторую упругую деформацию образца в зазоре между ротором и наружным цилиндром перед началом реального течения, как только достигнут предел текучести образца.

8.2.3. Важность величин τ_{01} *и* τ_{02}

Сравнение рис. 120 и 121 показывает, что кривые течения, даже снятые на CS-реометрах, перекрывающих широкий диапазон скоростей сдвига, не идеальны для определения предела текучести Для определения этой характеристики целесообразно расширить начальный диапазон очень малых скоростей сдвига, в данном случае от 0 до 5 c^{-1}. Тогда, как видим из рис. 121, для образцов кетчупа *1* и 2 значения пределов текучести составляют соответственно $\tau_1 = 24$

и $\tau_2 = 16$ Па. Приблизительные значения этих же величин, определенные по кривым, приведенным на рис. 120, были бы $\tau_1 = 30$ и $\tau_2 = 22$ Па.

Точное определение предела текучести требует условий испытаний с соответствующим диапазоном крутящего момента: значение предела текучести должно составлять по крайней мере 40% или более от полного диапазона крутящего момента, что обеспечивает малую погрешность определения предела текучести. Если предварительные испытания показывают, что предел текучести составляет менее 10% от выбранного диапазона крутящего момента, то необходимо использовать другие измерительные системы с большей поверхностью ротора (с меньшим коэффициентом крутящего момента *A*), которые при идентичных условиях измерений дают более высокие значения предельного крутящего момента. Это особенно важно при измерении предела текучести на ниспадающем участке кривой в течение периода времени t_3. Достигнутый предел текучести буквально через несколько минут способен предотвратить оседание частиц в дисперсиях или стекание образца, превращенного в низковязкий золь на предыдущей стадии технологического процесса. Даже самое быстрое тиксотропное восстановление сетчатой структуры может оказаться слишком медленным, если в состоянии покоя седиментация частиц происходит в течение первых нескольких минут.

Часто в литературе проводят различие между значениями предела текучести, определенными по восходящей кривой – τ_{01} и по нисходящей – τ_{02}. Последняя величина в большинстве случаев технологически более важна, чем τ_{01}. Примерно 95% вискозиметров (реометров), используемых во всем мире, сконструированы таким образом, что они работают в режиме постоянной скорости сдвига (CR), и поэтому определение с их помощью τ_{02} почти никогда не бывает точным. В технической литературе редко обсуждается смысл величины τ_{02}, и во многих лабораториях важность ее с точки зрения такого критерия качества продукта, как срок хранения, недооценивается. Можно надеяться, что с появлением нового поколения гораздо более чувствительных CS-реометров эта ситуация изменится.

8.2.4. Применение двойных логарифмических координат для построения кривых течения систем, проявляющих гистерезис, с целью определения предела текучести путем экстраполяции

Для сопоставления тиксотропных жидкостей иногда стоит рассмотреть возможность применения другого метода оценки предела текучести – метода экстраполяции. Если откладывать кривые гистерезиса тиксотропных образцов в двойных логарифмических координатах, зачастую можно получить кривые, подобные приведенным

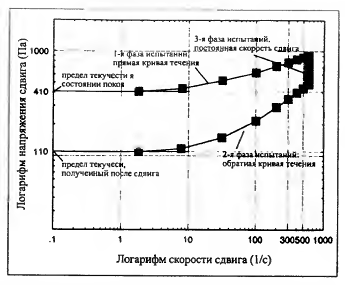


Рис. 122. Кривые течения, снятые с помощью CR-реометра и построенные в двойных логарифмических координатах. Пределы текучести определялись экстраполяцией до оси ординат данных, соответствующих самым низким скоростям сдвига

на рис. 122. Прн налнчнн достаточного количества данных в области ннзкнх скоростей сдвнга ннспадающие участки крнвых течення будут идти горизонтально. Экстраполяция этнх участков до осн ординат может дать достаточно разумные значення предела текучестн.

8.2.5. Построение зависимости деформации от напряжения сдвига

С разработкой новых CS-реометров появнлся н новый метод определения предела текучести. Эти реометры позволяют программировать линейное возрастанне напряжения сдвига τ н регистрировать полученную деформацию γ (рнс. 123). Чувствительность шаговых датчиков напряжения, надежно регистрирующих значения деформации от $\gamma = 0{,}01\%$ или менее, позволяет получнть достоверные результаты уже при очень малых напряженнях. Результат измеренний получается в виде двух участков зависнмости деформации от напряження. Первый участок представляет собой прямую с наклоном, равным единице: образец деформируется упруго, и наклон зависимостн $\tau(\gamma)$ представляет собой “коэффнциент пружины” образца ннже его предела текучести. В точке, соответствующей пределу текучести, эта крнвая меняет направление и образует второй участок, угол наклона которого сильно возрастает, что указывает на начало истнниого течення.

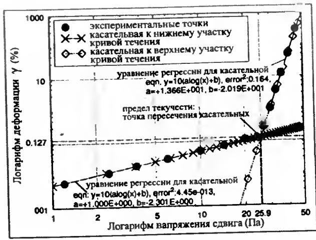


Рис. 123. Определение предела текучести кетчупа с помощью CS-реометра по зависимости напряжения сдвига от деформации

В этом случае для колнчественной оценкн предела текучестн нспользуют программное обеспеченне, позволяющее методом регрессни рассчитать наклон каждого участка и определнть коордннаты точки их пересечения.

8.2.6. Использование кривых ползучести и восстановления для оценки поведения образцов ниже предела текучести

Поскольку днсперснн являются вязкоупругнмн жидкостямн, имеет смысл выяснить, может лн измеренне ползучестн н восстановления также дать ннформацню о пределе текучестн. На рнс. 124 представлены результаты испытаннй образца кетчупа 1. На этот раз деформацию γ н скорость сдвига $\dot{\gamma}$ определяют как функции времени при постоянном заданном напряжении сдвига $\tau = 1$ Па. Испытання ползучести показывают, что образцы будут упруго деформнроваться при такой малой величине напряжения до тех пор, пока крнвая деформации не отклонится от оси ординат, а затем, в теченне последующей фазы деформации, одновременно проявляются и вязкая, и упругая реакцин образца

Различнть эти две реакции можно во время фазы восстановления. Проследим за крнвой запаздывания, чтобы определнть, какая доля предыдущей деформации может быть упруго восстановлена за “бесконечное” время. Как только кривая запаздывания становится горизонтальной, образец снова ведет себя как твердое тело; остаточная деформация характеризует долю течения, тогда как обратимая деформация есть мера упругости.

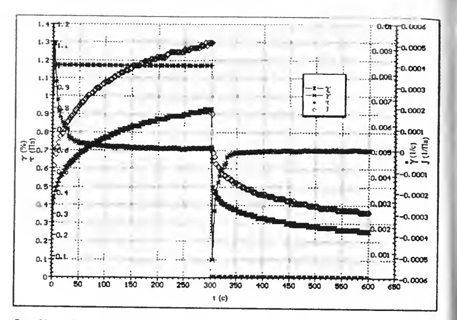


Рис. 124. CS-реометр: кривые ползучести и восстановления для изучения поведения образца кетчупа ниже предела текучести

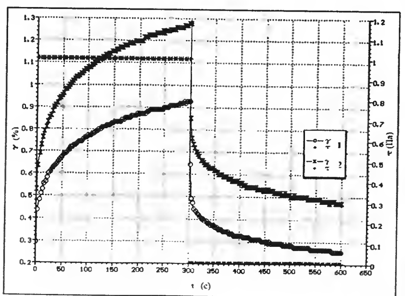


Рис 125. CS-реометр: кривые ползучести и восстановления двух образцов кетчупа

Ввиду того что разные уровни напряжения (в пределах области линейиой вязкоупругости) дают семейство кривых ползучести и восстановлеиия, имеет смысл преобразовать кривые ползучести в соответствующие зависимости податливости *J*, которые "исключают" параметр "напряжеиие".

Кривые ползучести и восстановлеиия отражают реакцию системы, которую можно использовать для того, чтобы связать реологическое поведение образца с его составом и однородностью. Предел текучести является важиой реологической характеристикой, но всегда необходимо иметь в виду, что эта величииа – переменная и ее иельзя рассматривать как "константу", раз и иавсегда характеризующую твердообразное поведение образца. На рис. 125 приведеио сравнеиие двух образцов кетчупа, демонстрирующее различие их пределов текучести и скорости восстановления

8.2.7. Применение лопастных мешалок для измерения предела текучести

Методика испытаний с использованием лопастных роторов (роторов в виде звезды) иа первый взгляд кажется совершенно примитивной, но в действительиости она часто является наилучшей для испытания дисперсий с очень слабой тиксотропной структурой. Ранее отмечалось, что введеиие такого тиксотропного образца в кольцевой зазор между коаксиальными цилиндрами или между конусом и плоскостью часто приводит к иекоторому разрушению тиксотропиой структуры. Полное восстаиовлеиие структуры может длиться мииуты или часы, а в случае йогуртов оно никогда ие наступает, так как их биологическая структура не восстанавливается полиостью после механического разрушения путем сдвига.

Большое преимущество лопастных роторов заключается в том, что, ие иарушая структуры образца, их можио погрузить иепосредствеиио в стакаичики, которые используются для продажи йогуртов, мороженого, десертиых конфитюров и т. п. На фабриках, где производят эти продукты, 10–20 таких стаканчиков помещают иа иочь в холодильиик, так что иа следующее утро образцы имеют одинаковую температуру. Эти образцы испытывают иепосредствеино в стакаичиках, т. е. их ие переиосят в обычиые измерительные системы ротациоиных вискозиметров (реометров). Стаканчики фиксируют в соответствующем держателе иепосредственно под лопастиой мешалкой В таком CS-реометре, как Реостресс RS100, программируется движение стакаичика с образцом вверх до тех пор, пока лопастиой ротор ие погрузится в образец. При погружеиии тоикие лопасти ротора, как ножи, проиикают в образец, ие иарушая тиксотропиой структуры массы, иаходящейся между лопастями. Когда к ротору прикладывается крутящий момент, напряжение

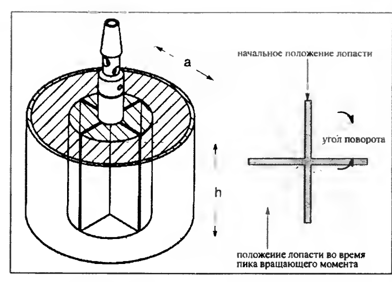


Рис. 126. Лопастной ротор в большом сосуде, наполненном испытуемым образцом, обладающим пределом текучести

сдвига действует по всей поверхности цилиндра, образующегося при вращении ротора (рис. 126).

После превышения предела текучести внутри образца вырезается цилиндр, образованный лопастями ротора. Другими словами, ротор высверливает полость в образце. В таком образце, как йогурт, масса вне и внутри цилиндра остается нетронутой. Подвергается сдвигу только та часть образца, которая находится в очень тонком граничном слое между вращающимся цилиндром и остальной массой. В области сдвига тиксотропная структура моментально и полностью разрушается, и сопротивление образца сдвигу в граничной области падает иногда почти до нуля за секунду или даже менее.

Это очень простой и быстрый метод испытания: после пребывания в холодильнике в течение ночи не требуется дополнительного времени для температурного контроля. Предполагают, что температура образца при проведении испытания через минуту после извлечения стаканчиков из помещения с контролируемой температурой не меняется. Погрузив лопастной ротор в образец, запускают программу линейного повышения напряжения. Определяют, при каком уровне напряжения ротор начинает двигаться. Если испытывают образец вроде йогурта, испытание заканчивается в доли минуты. Как только превышен предел текучести и ротор вырезает лунку внутри неподвижной внешней массы образца, приложенное напряжение моментально повысит скорость вращения ротора до максимальной величины



Рис. 127. Применение CS-реометра для испытания ползучести образца йогурта с целью оценки его предела текучести

Кривая течения (рис. 127, квадратные точки) ясно отражает мгновенное изменение отклика системы на приложенное напряжение сдвига. Кроме того, изменение деформации (рис. 127, круглые точки) показывает, что образец, еще не достигнув предела текучести, т. е. до того, как лопастной ротор высверлил в нем цилиндрическую полость, уже сильно деформирован. В точке, соответствующей пределу текучести, деформация превышает тот заданный предел, после которого она уже не может быть измерена, и соответствующая зависимость теряет смысл. Кривая деформации показывает, что задолго до того, как образец достигнет предела текучести, в граничном слое между цилиндром, который образован контуром лопастного ротора, и остальной массой образца происходит множество различных процессов.

Изменение предела текучести этим способом занимает около минуты, что дает возможность определить предел текучести 10 образцов примерно за 20 мин. Предел текучести является показателем "прочности или устойчивости" образцов, связанной с их составом, однородностью, состоянием геля, способностью противостоять транспортным вибрациям и фазовому разделению в течение длительного срока хранения. В то время как предел текучести может быть математически точно определен испытаниями с помощью ло-

пастного ротора, интерпретация измеренной величины является относительной прн определении качества какого-лнбо продукта.

Такой вид измерения не требует усовершенствованного CS-реометра. Более простые CR-вискозиметры с диапазоном фиксированных скоростей ротора (скоростей сдвига) и выходом на самописец могут быть задействованы прн нлзкой скорости сдвига. В результате получают кривую завнсимости напряжения сдвига от времени измерения. Эта кривая возрастает до максимума, а потом падает. Пик крутящего момента определяет предел текучести образца. Обычно измерения завершают вскоре после прохождения пика (рис. 128).

Обсуждение части кривой ниже пика (наклона участка этой кривой и горизонтального уровня, который достнгается асимптотически), не представляется возможным, потому что нельзя определить ширину подвергаемого сдвигу граничного слоя вокруг цилиндра, образующегося прн вращении ротора, т. е. нельзя определить, какое количество образца в данном стакане действительио реагирует на приложениое напряжение.

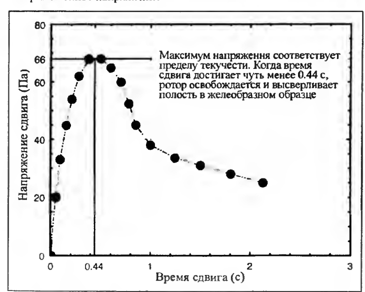


Рис. 128. Применение CR-реометра для измерения предела текучести с помощью лопастного ротора

Метод лопастного ротора может быть с успехом применен для определения статического предела текучести геля. Но этот метод неприменим для того, чтобы путем сдвига сделать жидкой всю массу в стакане, так как переход всей массы образца в состояние золя при этом не может быть достигнут. Поэтому попытка измерения величины τ_{02} по гистерезису кривой течения не имеет смысла.

Полагая, что образец разрушается по образующей поверхности цилиндра, а также (пренебрегая малым диаметром оси ротора) по плоским поверхностям его верхнего и нижнего торцов, можно использовать следующие уравнения.

Крутящий момент M_{de}, действующий на обе торцевые (концевые) поверхности лопастного ротора:

$$M_{de} = 2\int_0^R 2\pi r^2 \tau_0 d\tau_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \tau_0 .$$

Крутящий момент M_{dc}, действующий на цилиндрическую поверхность:

$$M_{dc} = 2\pi r^2 h \tau_0 .$$

Общий крутящий момент M_d, действующий на лопастной ротор

$$M_d = M_{dc} + M_{de} = (2\pi r^2 h + \frac{4}{3}\pi r^3)\tau_0 = 2\pi r^2 \tau_0 (h + \frac{2}{3} r), \qquad (70)$$

где M_d – измеренный крутящий момент; τ_0 – предел текучести; h – высота ротора; r – радиус ротора.

Чем больше отношение $h/(2r)$, тем меньше вклад торцевых поверхностей в предел текучести τ_0. Это отношение может быть выбрано путем проведения ряда испытаний с использованием лопастных роторов разной высоты и равного диаметра. Чтобы минимизировать пристенный эффект, диаметр сосуда для испытаний (стакана) берется по крайней мере вдвое больше диаметра ротора и ротор должен быть погружен в сосуд таким образом, чтобы расстояние от ротора до дна стакана и до верхней поверхности образца было равно диаметру ротора

! Воспроизводимое измерение общей энергии разрушения структуры, скорости восстановления и предела текучести тиксотропных образцов представляет собой очень трудную задачу, потому что манипуляции с образцом до проведения испытаний (предыстория образца) сильно влияют на результаты. Необходимо спланировать соответствующую процедуру измерений и выполнить ее таким образом, чтобы свести к минимуму любое влияние оператора.

9. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

9.1. Преобразование кривых течения в кривые вязкости

В современных измерительных системах ротационных реометров предусмотрена возможность математического расчета напряжения и скорости сдвига как в режиме установившегося течения, так и при динамических испытаниях. Соотношение между двумя величинами, которое в настоящее время автоматически строится в виде кривой течения, описывает характер течения любого образца. Кривая течения образца может быть названа его реологическим "отпечатком пальца". Несколько различных образцов лучше всего можно сопоставить, сравнивая их кривые течения и вязкости в как можно более широком диапазоне скоростей сдвига или в диапазоне, соответствующем технологическому процессу их переработки.

! При реологических измерениях прежде всего получают зависимость между заданным напряжением сдвига и измеренной скоростью сдвига (CS-реометры) или между заданной скоростью сдвига и измеренным напряжением сдвига (CR-реометры).

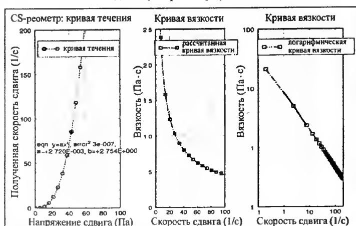


Рис. 129. Применение CS-реометра для получения измеренной кривой течения и рассчитанной кривой вязкости

Для многих исследователей информация, получаемая из измеренных и построенных кривых течения, является недостаточно наглядной. Они, пожалуй, предпочли бы кривые вязкости, которые, как им представляется, более информативны, так как эти кривые показывают, насколько неньютоновские жидкости становятся менее вязкими или насколько увеличивается скорость прокачки жидкости через трубопровод с возрастанием скорости сдвига.

Большим преимуществом современных компьютеров является возможность преобразования кривых течения в кривые вязкости в считанные секунды и без трудоемкого ручного пересчета результатов. Хотя такое преобразование кривых не дает больше информации о поведении образца, зато для многих экспериментаторов она становится более наглядной.

То же самое относится и к кривым вязкости в двойных логарифмических координатах, которые по сравнению с этими же кривыми в линейных координатах дают более четкое представление о скорости изменения вязкости, например, при исследовании характера течения цельной крови при низких скоростях сдвига (рис. 129).

9.2. Концепция "кажущейся" и "истинной" вязкости

Кривую течения ньютоновской жидкости можно очень просто описать одним числом, характеризующим такой образец: прямой линией с постоянным наклоном α и постоянным $\operatorname{tg}\alpha = \eta$:

$$\tau = \operatorname{tg}\alpha \cdot \dot{\gamma} = \eta\dot{\gamma}.$$

Испытание неньютоновских жидкостей и расчет соответствующих пар значений напряжений и скоростей сдвига для нескольких точек на нелинейной кривой (непрерывная линия на рис. 130) будут давать изменяющиеся величины вязкости, которые не имеют смысла, если они не "привязаны" к соответствующим скоростям сдвига.

На рис. 130 представлена кривая течения неньютоновской жидкости (сплошная кривая).

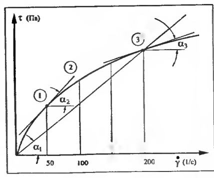


Рис. 130. **Анализ кривых течения неньютоновских жидкостей (пояснения в тексте):**

$\eta_1 = 200$ мПа·с, $\dot{\gamma}_1 = 50$ с$^{-1}$;

$\eta_2 = 140$ мПа·с, $\dot{\gamma}_2 = 100$ с$^{-1}$;

$\eta_3 = 100$ мПа·с, $\dot{\gamma}_3 = 200$ с$^{-1}$

В трех точках этой кривой вязкость, рассчитанная при значениях скорости сдвига 50, 100 и 200 c^{-1}, составляет 200, 140 и 100 мПа · с соответственно. В точке 3 при скорости сдвига 200 c^{-1} эта неньютоновская жидкость имеет такую же вязкость η_3, как и у ньютоновской жидкости с линейной кривой течения (рис. 130, пунктир) с наклоном α_1, проходящей из начала координат через точку 3.

Величину η_3 называют кажущейся вязкостью. Это понятие означает, что характер течения неньютоновской жидкости сравнивают с ньютоновской, но это справедливо только для одной-единственной точки на кривой течения. Кажущаяся вязкость определяет характер течения при данной скорости сдвига, но на ее основе нельзя представить, каким образом вязкость изменится при более высоких или более низких скоростях сдвига. Для получения дополнительной информации можно использовать тангенс угла наклона касательной к кривой течения в точке 3, который дает истинную вязкость неньютоновской жидкости.

В прежние годы, когда значение вязкости рассчитывали вручную по данным о напряжении и скорости сдвига, полученным на простых вискозиметрах с одной скоростью вращения, на производстве пользовались в основном понятием кажущейся вязкости. Сегодня, когда появились компьютеризированные реометры, больше нет необходимости проводить дополнительный кропотливый и трудоемкий расчет истинной вязкости, которая используется конструкторами при проектировании насосов, мешалок и трубопроводов. Только истинные данные можно сравнивать с результатами измерений других абсолютных вискозиметров или реометров.

Кривые течения и вязкости, построенные в двойных логарифмических координатах, представляют собой прямые линии и могут быть надежно аппроксимированы уравнением Оствальда–де Виля:

$$\tau = K\dot\gamma^n \rightarrow \tau = \eta\,\dot\gamma.$$

При $n = 1$ коэффициент K превращается в η, и приведенное уравнение описывает поведение ньютоновской жидкости. Чем больше показатель степени n отклоняется от 1, тем сильнее зависимость вязкости жидкости от скорости сдвига.

Пример. При экструзии ньютоновской жидкости возрастание давления ΔP в четыре раза даст четырехкратное увеличение скорости течения Q в трубопроводе:

$$Q = c_1\frac{\Delta P}{\eta} = c_2\frac{\tau}{\eta} = c_2\dot\gamma,$$

где c_1 и c_2 – константы.

В случае неньютоновского расплава с относительно нормальным значением экспоненты $n = 0{,}5$ увеличение давления или скорости

сдвига в четыре раза приведет к шестнадцатикратному возрастанию скорости течения Q:

$$Q = c_3\dot\gamma^n;\quad \dot\gamma = (Q/c_3)^{1/n};$$
$$\text{при } n = 1/2\quad \dot\gamma = (Q/c_3)^2;$$
$$4\dot\gamma = 16(Q/c_3)^2,$$

где c_3 – константа.

Этот пример вновь обращает внимание на тот факт, что неньютоновское поведение жидкостей может иметь совершенно исключительное значение для техники.

9.3. Аппроксимация экспериментальных кривых реологическими уравнениями

В реологии использование регрессионных уравнений для аппроксимации полученных кривых течения и вязкости является обычной процедурой. Программное обеспечение ХААКЕ позволяет применить для аппроксимации кривых семнадцать реологических уравнений (рис. 131) и дополнительных полиномиальных функций. Компьютер запрограммирован на вычисление коэффициентов уравнения, наилучшим образом аппроксимирующего экспериментальные точки, и на определение "уровня неопределенности", который характеризует статистическую значимость аппроксимирующей кривой.

Аппроксимация кривой в данном контексте означает описание экспериментальной кривой течения или вязкости более или менее сложной формы уравнением с двумя, тремя или даже четырьмя коэффициентами. Аппроксимация кривых имеет два преимущества:

1. При контроле качества легче математически установить диапазоны допустимых отклонений относительно стандартных коэффициентов уравнения регрессии, чем визуально сравнивать различные формы стандартных кривых с какой-либо отдельной кривой течения или вязкости, полученной по экспериментальным точкам После запрограммированного сбора экспериментальных данных обычно следует второй этап – автоматическое вычисление – для получения ответа на простой вопрос: соответствует ли испытуемый материал техническим условиям? Именно расчет уравнения регрессии и помогает ответить на этот вопрос.

2. Для сравнения результатов измерений, полученных на различных реометрах, часто требуются величины напряжения сдвига (вязкости) при заданных скоростях сдвига, которые не идентичны программируемым в эксперименте скоростям сдвига. После выбора с помощью регрессионного анализа наилучшего аппроксимационного уравнения можно за считанные секунды рассчитать любые промежуточные значения напряжения сдвига (вязкости), необходимые для сравнения с данными других реологических измерений.

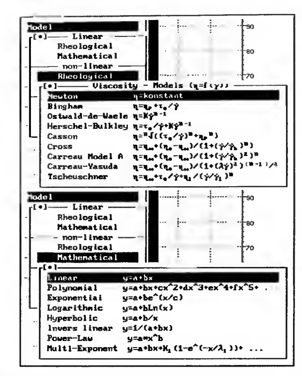


Рис. 131. Математические модельные уравнения для описания характера течения

Относительно простое уравнение Оствальда–де Виля (степенной закон)

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

нашло широкое применение в производстве для описания кривой вязкости в конкретном диапазоне скоростей сдвига. При этом требуется определить два коэффициента: K и n. На рис. 132 для рассматриваемого здесь частного случая (расплав полиэтилена) показано, что расчетная кривая регрессии Оствальда–де Виля хорошо аппроксимирует экспериментальные вискозиметрические результаты в пределах данного диапазона измеряемых величин. Это не является обязательным для всех полимерных расплавов, так как даже в двойных логарифмических координатах не все реально измеренные кривые течения и вязкости достаточно хорошо спрямляются

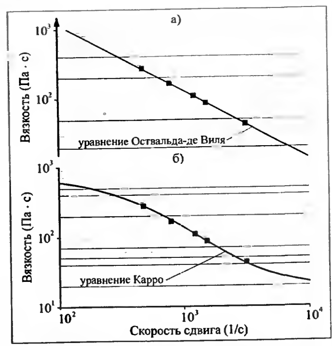


Рис. 132. Сравнение экстраполяции кривых вязкости, рассчитанных по уравнениям Оствальда – де Виля (*а*) и Карро (*б*) по одним и тем же экспериментальным точкам

для удовлетворительной аппроксимации уравнением Оствальда–де Виля. Поэтому для регрессионных расчетов должны быть опробованы и другие реологические уравнения.

Кривая регрессии по уравнению Оствальда–де Виля на рис. 132, *а* представляет собой прямую линию, продолженную за пределы экспериментально измеренного диапазона скорости сдвига. С реологической точки зрения очевидно, что экстраполяция к очень низким или к очень высоким значениям скорости сдвига не должна быть линейной. По мере приближения к нулевой скорости сдвига кривая всегда выравнивается, и вязкость приближается к конечному значению η_0. При очень высоких (бесконечных) скоростях сдвига вязкость будет асимптотически приближаться к постоянному уровню η_∞ (вторая ньютоновская область). Для описания характера течения отдельных полимерных расплавов реологи часто применяют

другие регрессионные уравнения. Особенно широкое признание нашло уравнение Карро

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)/[1 + (\dot\gamma/\dot\gamma_b)^2]^{n/2},$$

которое требует определения четырех коэффициентов: η_0, η_∞, $\dot\gamma_b$, n. При наличии компьютера это не представляет серьезной проблемы*. На рис. 132, *б* показано, каким образом кривая Карро аппроксимирует приведенные выше данные по вязкости.

9.4. Возможные ошибки при экстраполяции кривых регрессии

Реологию используют, например, для описания особенностей течения расплавов полимеров – чтобы охарактеризовать их способность к переработке, для лучшего понимания молекулярной структуры полимеров, а также для выявления изменений в образце, связанных со смешением полимеров или изготовлением компаундов. Так как вязкость расплава всегда очень чувствительна к скорости сдвига, при измерении вязкости необходимо указывать соответствующий диапазон скоростей сдвига (см. разд. 5). Реометрические измерения редко дают значения вязкости с приемлемой достоверностью в диапазоне скоростей сдвига, превышающем два или три десятичных порядка, в то время как для описания конкретных условий переработки часто бывают необходимы данные далеко за пределами этого диапазона.

Экстраполяция регрессионной кривой, наилучшим образом аппроксимирующей экспериментальные точки, по-видимому, могла бы быть очень хорошим решением, минимизирующим расходы, следует лишь измерить вязкость в ограниченном интервале скорости сдвига и экстраполировать полученную кривую в область высоких или низких скоростей сдвига. Однако это не всегда продуктивный подход.

На рис. 133 представлены кривые течения и вязкости расплава полиэтилена, измеренные с помощью капиллярной реометрии с капилляром круглого сечения. Экспериментальные значения вязкости были аппроксимированы уравнениями Оствальда–де Виля и Карро, и соответствующие кривые также приведены на этом рисунке. Очевидно, что в то время как экстраполяция по уравнению Оствальда не имеет смысла, уравнение Карро приводит к четко определяемому значению вязкости при нулевой скорости сдвига $\eta_0 = 3\cdot10^5$ Па · с, что

* Определение η_∞ для расплавов полимеров – всегда серьезная проблема, зачастую неразрешимая из-за тепловыделения при высоких скоростях сдвига, неустойчивости течения и эластической турбулентности. Вообще существование η_∞ для расплавов и концентрированных растворов полимеров экспериментально не подтверждено. – *Прим. ред перевода.*

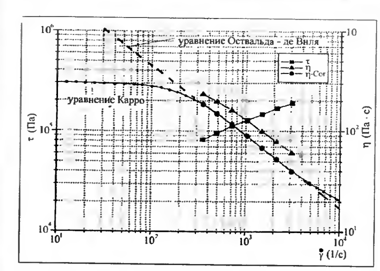


Рис. 133. Непосредственное сравнение экстраполированных регрессионных кривых (по уравнениям Оствальда – де Виля и Карро), построенных на основе одних и тех же скорректированных экспериментальных данных (η-Cor)

на первый взгляд выглядит неплохо. Некоторое сомнение в возможности использования этого уравнения вызывает статистическая оценка коэффициентов регрессии, которую компьютер выдает дополнительно: величины неопределенности (в %) и χ^2, которые указывают, например, что неопределенность значения показателя степени n составляет 20%.

Исследования реологического поведения расплава полиэтилена в круглом капилляре были дополнены измерениями в плоском капилляре, что позволило на порядок расширить измеряемый диапазон скоростей сдвига в область меньших значений.

На рис. 134 представлены экспериментальные результаты измерений вязкости в реометре как с круглым, так и с плоским капиллярами при одинаковых параметрах экструзии. Очевидно, что регрессионный расчет по уравнению Карро результатов измерений в круглом капилляре, который казался так хорош (см. рис. 133), на самом деле неудовлетворителен, если принять во внимание новые результаты измерений вязкости в щелевом капилляре и их регрессионный расчет по этому же уравнению. Полученные значения вязкости при нулевой скорости сдвига различаются между собой на порядок и скорее всего оба неверны!

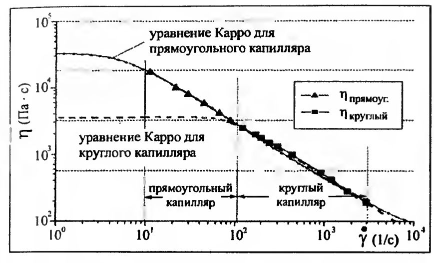


Рис. 134. Экспериментальные результаты измерений вязкости на реометре с круглым и щелевым капиллярами аппроксимируются двумя различными регрессионными уравнениями Карро

Поскольку кривая вязкости ограничена диапазоном экспериментальных данных, в котором наблюдается снижение вязкости с увеличением скорости сдвига (угол наклона кривой вязкости >> 0), уравнение Карро учитывает крайние точки при наивысшем и самом низком значениях скорости сдвига и в дальнейшем, при увеличении и уменьшении скорости сдвига, "изгибает" регрессионные кривые параллельно оси абсцисс к η_0 и η_∞. Добавление дополнительных экспериментальных данных, как в приведенном выше примере измерений на реометре со щелевым капилляром, изменяет точки отклонения регрессионной кривой и приводит к новым значениям η_0. Чтобы установить истинные значения η_0 и η_∞ на основе регрессионного уравнения Карро, необходимо иметь экспериментальные данные в той части кривой вязкости, где даже неньютоновские жидкости проявляют ньютоновский характер течения, т. е. там, где их вязкость уже не зависит от скорости сдвига.

На этом примере оценки вязкости с помощью экстраполяции экспериментальных данных можно прийти к выводу, что лучше обойтись без экстраполяции. Если действительно необходимы данные в широкой области скорости сдвига, то следует провести соответствующие измерения именно в этом диапазоне. Весьма вероятно, что тогда возникнет необходимость проведения нескольких испытаний на капиллярном приборе с различными капиллярами или использования ротационных CS- или CR-реометров (см. рис. 85).

9.5. Поправки для первичных экспериментальных результатов при измерениях на капиллярном реометре

9.5.1. Поправка Бэгли

Результаты измерений, полученные на капиллярных реометрах **с круглыми капиллярами**, нуждаются в коррекции, что связано с эффектами входа/выхода, которые отрицательно влияют на перепад давлений по длине капилляра, связанный с вязкостью. В этих реометрах датчик давления находится только во входовой камере, из которой расплав подается в капилляр с меньшим диаметром (D), но с большей длиной (L) (см. рис. 135, *а*).

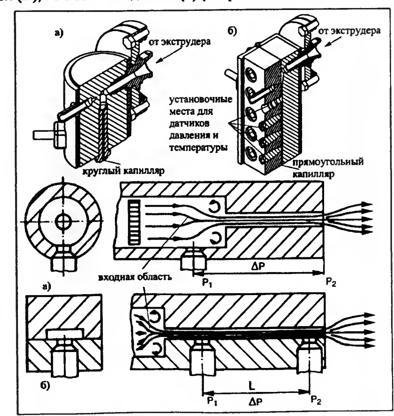


Рис. 135. Капиллярный реометр с экструдером (вверху – общий вид, внизу – схематическое изображение течения):

а – круглый капилляр; *б* – щелевой капилляр

Поперечное сечение капилляра (при диаметре 1 или 2 мм) настолько мало́, что внутри него нельзя установить стандартный датчик давления расплава Перепад давления, необходимый для определения достоверных значений напряжений сдвига при данных условиях измерений, определяется только разностью давлений на входе в капилляр и давлением снаружи на выходе из него (рис. 135, *а*).

Этот перепад давлений ΔP обусловлен не только сопротивлением расплава силе, вызывающей его течение через капилляр, но в значительной степени также и перепадом энергии/давления, обусловленным следующими причинами:

а) бо́льшая затрата энергии (по сравнеиию с ламинарным течением) из-за неизбежной турбулентности течения в области входа в капилляр, где большой диаметр камеры почти ступенчато переходит в малый диаметр капилляра;

б) необходимость ускореиия движеиия массы расплава от малой скорости во входовой камере до гораздо более высокой в круглом капилляре. Можно полагать, что только в пределах капилляра как такового могут соблюдаться условия устаиовившегося течения, требуемые граиичиыми условиями (см. разд. 2.9.2);

в) другая и часто преобладающая часть входового эффекта связана с упругими характеристиками вязкоупругого расплава. При экструзии часть энергии, предиазначенная для проталкивания расплава через капилляр, упруго запасается. Поглощенная часть этой энергии полностью восстанавливается после выхода из капилляра, не принимая участия в активизации течения. Она вновь проявляется в виде разбухания струи, когда экструдат выходит из капилляра и получает возможиость свободиой релаксации. Упругость может также проявиться в эффекте “разрушеиия расплава”, который приводит к проскальзыванию относительно стенок капилляра и в результате – к шероховатой и неоднородной поверхности экструдата.

Входовые эффекты подобного рода можно не учитывать при проведении испытаиий с плоскими капиллярами, достаточно широкими, чтобы в них можно было разместить датчики давления стандартного размера заподлицо с поверхиостью (рис. 135, *б*). В таком случае действительный перепад давлеиия ΔP измеряется по крайней мере двумя датчиками давления (P_1 и P_2), размещенными на расстояиии L по длине капилляра. При такой схеме испытаиий первый датчик давления располагают довольио далеко от входа в капилляр, так что потери давления на входе не препятствуют измерениям величины ΔP, относящейся к течению вдоль участка капилляра длиной L. Наилучшие плоские капилляры имеют три датчика давления, равномерно размещенные по длине капилляра для того, чтобы проверить линейность падения давления и предупредить о поврежденных датчиках. Очевидно, что показания давлеиия одного датчика, противоречащие показаниям двух других, свидетельствуют о его неисправности.

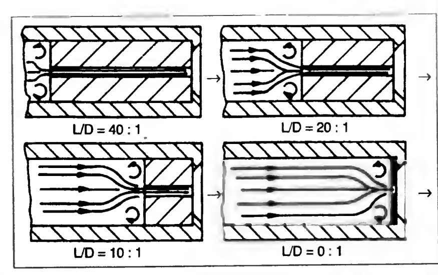


Рис. 136. **Определение входового эффекта для круглых капилляров данного диаметра путем экстраполяции к “нулевой” длине капилляра**

Хотя реометры с плоским капилляром выдают результаты измерений, не требующие введения поправок на входовые эффекты, они имеют ограниченное применение, например, для измерений в условиях высоких скоростей сдвига при моделировании таких технологических процессов, как течение через литник при литье под давлеиием. Плоские капилляры имеют относительно большую площадь поперечного сечения, которая при даином максимальном давлении, задаваемом лабораториым экструдером, приводит только к иизким или средним скоростям сдвига, характериым для нормальной экструзии или прямого прессоваиия. Имеиио по той причине, что реометры с круглым капилляром пригодны для измереиий при очень высоких скоростях сдвига, они все еще широко применяются в реометрии расплавов. Результаты измерений на этих приборах иельзя использовать без поправок, учитывающих все ошибки, которые можно назвать “входовыми эффектами”.

Бэгли предложил метод определеиия этих поправок, который заключается в том, что испытаиия даиного полимера проводят с иесколькими капиллярами (по крайией мере с двумя) одиого и того же диаметра, но разной длины (рис. 136). Кроме отношения длииы капилляра к диаметру (отношеиие *L/D*), например 10, 30 и 40, все остальные условия измереиий идеитичны.

Заметьте, что капилляры на рис. 136 показаиы схематически и угол входа у них равеи 180°. Фактически этот угол меняется в зависимости от реологического поведеиия расплава. Обычио иаиболее приемлемыми считают входовые углы, равиые 90°.

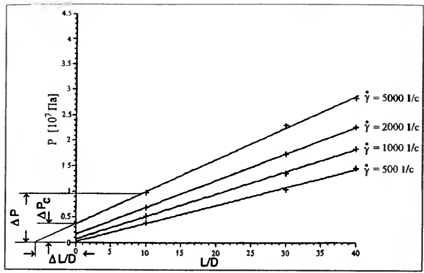


Рис. 137. Диаграмма Бэгли для определения входовых эффектов по экспериментальным данным для случая круглых капилляров

Очевидно, что измерения со всеми этими капиллярами содержат одинаковые входовые эффекты, так как области входа в капилляр идентичны. Чем меньше отношение *L/D*, тем больше доля ошибки, возникающая из-за входовых эффектов. Можно провести экстраполяцию результатов измерений в зависимости от отношения *L/D* (при уменьшении длины *L*). Такая экстраполяция в итоге приведет к капилляру, имеющему только входовую область (длина $L = 0$ и отношение $L/D = 0$). В случае такого предельного капилляра измеренный перепад давления будет равен именно тому самому входовому эффекту, который и подлежит измерению.

Бэгли обнаружил, что если откладывать значения ΔP при фиксированной скорости сдвига в зависимости от *L/D*, полученные при измерениях с несколькими капиллярами, можно получить веер прямых (рис 137). Эти прямые могут быть экстраполированы до пересечения с осью ординат при ΔP_c. Это падение давления относится ко входовому эффекту для капилляра с длиной $L = 0$. Можно экстраполировать прямые ΔP (*L/D*) и еще дальше – до пересечения с осью абсцисс. При этом можно получить отрицательные значения *L/D* или ΔL, которые, будучи добавлены к действительной длине капилляра *L*, дали бы перепад давления, эквивалентный входовому эффекту.

Тогда внесение поправки в напряжение сдвига означает либо вычитание ΔP_c из измеренной величины падения давления ΔP, либо добавление мнимой дополнительной длины ΔL к длине капилляра.

Таким образом, скорректированная величина напряжения сдвига может быть рассчитана по соотношению

$$\tau_{corr} = (\Delta P - \Delta P_c)\frac{R}{2L} \tag{71}$$

или

$$\tau_{corr} = \Delta P\ \frac{R}{2(L+\Delta L)}. \tag{72}$$

На рис. 137 показано, как найти величину поправки Бэгли для первичных экспериментальных результатов. Для капилляра с отношением $L/D = 10$ и скоростью сдвига $\dot\gamma = 5000$ с$^{-1}$ измеренная величина $\Delta P = 1\cdot10^7$ Па, и по диаграмме Бэгли можно определить, что ΔP_c составляет примерно 40% от этого значения ΔP. Таким образом, в этом случае вязкость, рассчитанная по действительному перепаду давления, продавливающего расплав через капилляр, или по действительному напряжению сдвига, будет на 40% ниже значения, рассчитанного без поправок. Поправка Бэгли приводит к сдвигу кривой течения вниз по оси напряжений (рис. 138)

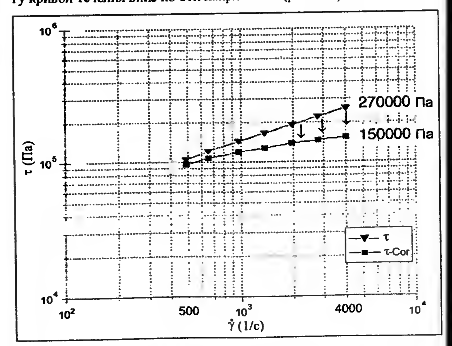


Рис. 138. Кривые течения, полученные при использовании круглого капилляра, демонстрирующие кажущиеся и скорректированные (с поправкой Бэгли) результаты измерений

Оценка поправки Бэгли вручную – мучительно кропотливая и трудоемкая работа. С помощью компьютерного программного обеспечения эта поправка вводится автоматически примерно за минуту. Порядок ее введения следующий

1. Программа берет измеренную величину давления и скорости течения для каждого из трех используемых капилляров и наносит их на график. Затем эти данные перестраиваются в кривые течения

2. С помощью уравнения Оствальда–де Виля проводят регрессионный расчет коэффициентов для каждой кривой течения, которые затем используются для расчета соответствующих величин перепада давления при фиксированных скоростях сдвига, например 5000, 2000, 1000 и 500 $с^{-1}$.

3. Полученные значения перепада давления используют на диаграмме Бэгли как опорные точки для трех капилляров с отношением L/D = 10, 30 и 40. Регрессионные расчеты экспериментальных точек при равных скоростях сдвига дают возможность пользователю построить прямые линии, которые соединяют эти точки и могут быть экстраполированы до оси ординат или до пересечения с осью абсцисс в отрицательной области L/D. В результате этой процедуры получают значения ΔP_c или ΔL.

4. Эти величины используют для корректировки результатов измерений напряжения сдвига, что приводит к правильной кривой течения. При скорости сдвига $\dot{\gamma}$ = 5000 $с^{-1}$ и для капилляра с малым отношением L/D = 10 скорректированная величина τ_{corr} составляет только 55% от первоначального значения τ (рис. 138).

9.5.2. Поправка Вайссенберга–Рабиновича

Рассмотренная выше поправка Бэгли относится к геометрии круглых капилляров и связана с качеством датчиков давления, измеряющих соответствующие перепады давления. При испытании неньютоновских жидкостей, т. е. всех расплавов полимеров, как для круглых, так и для плоских капилляров необходимо введение дополнительной поправки, связанной с природой испытуемой жидкости. Относительно простые реологические уравнения для масел или воды [например, уравнение Хагена–Пуазейля – уравнение (24)] должны быть скорректированы таким образом, чтобы учесть специфическое соотношение между приложенным давлением и полученной в результате этого скоростью течения такой жидкости, как расплав полимера. С помощью капиллярной реометрии получают первичные значения скорости экструзии Q и соответствующие им значения ΔP Математическая обработка этих величин приводит к следующим уравнениям.

Скорость течения при экструзии Q, $м^3/с$, определяется выражением

$$Q=\int_0^R 2\pi r v(r)\,dr, \tag{73}$$

где r – радиальная координата в пределах $0 < r < R$ (радиус капилляра); $v(r)$ – радиальная скорость течения как функция r

Интегрирование уравнения (73) приводит к выражению

$$Q=\pi r^2 v(r)\Big|_0^R-\int_0^R \pi r^2\frac{dv}{dr}dr.$$

Для дальнейшего преобразования можно использовать следующие рассуждения.

Напряжение сдвига изменяется линейно вдоль радиуса r от максимума τ_w у внешней стенки до нуля в центре капилляра, и это соотношение относится как к ньютоновскому, так и к неньютоновскому характеру течения.

$$\frac{\tau}{\tau_w}=\frac{r}{R},$$

или

$$\frac{d\tau}{\tau_w}=\frac{dr}{R},\ \text{откуда}\ dr=\frac{d\tau}{\tau_w}R.$$

Скорость сдвига сильно зависит от неньютоновских реологических характеристик жидкости и вследствие этого нелинейно изменяется вдоль радиуса r.

Истинная скорость сдвига $\dot{\gamma}_t$ как функция r равна

$$\dot{\gamma}_t=-\frac{dv}{dr}.$$

Тогда скорость течения Q определяется как

$$Q=\pi\frac{R^3}{\tau_w^3}\int_0^{\tau_w}\tau^2\dot{\gamma}_t d\tau.$$

Для ньютоновской жидкости с вязкостью η_N, протекающей через капилляр с радиусом R и длиной L, кажущаяся скорость сдвига $\dot{\gamma}_a$ определяется как

$$\dot{\gamma}_a=\dot{\gamma}_N=\dot{\gamma}_t=\frac{4Q}{\pi R^3}.$$

Вязкость равна

$$\eta_N=\frac{\pi R^4\Delta P}{8Q_a L}. \tag{74}$$

Это уравнение известно как уравнение Хагена–Пуазейля [см. также уравнение (24)].

Максимальная скорость течения в центре капилляра равна

$$v_{\max N}=\frac{\Delta PR^2}{4\eta_N L}$$

Скорость экструзии

$$Q_N=\frac{\pi R^4\Delta P}{8\eta_N L}.$$

Комбинируя эти уравнения скорости течения и кажущейся скорости сдвига, получим

$$\frac{\pi R^3\dot{\gamma}_a}{4}=\pi\frac{R^3}{\tau_w^3}\int_0^{\tau_w}\tau^2\dot{\gamma}_t\mathrm{d}t;$$

$$\gamma_a=\frac{4}{\tau_w^3}\int_0^{\tau_w}\tau^2\dot{\gamma}_t\mathrm{d}\tau.$$

Дифференцирование приведенного выше уравнения приводит к соотношению

$$\dot{\gamma}_t=\frac{3}{4}\dot{\gamma}_a+\frac{1}{4}\tau_w\frac{\mathrm{d}\gamma_a}{\mathrm{d}\tau_w},$$

после преобразования которого получим

$$\dot{\gamma}_t=\frac{\dot{\gamma}_a}{4}\left(3+\frac{\mathrm{dlg}\dot{\gamma}_a}{\mathrm{dlg}\tau_w}\right).$$

Это уравнение можно упростить, введя обозначение

$$s=\frac{\mathrm{dlg}\dot{\gamma}_a}{\mathrm{dlg}\tau_w}.$$

Тогда приведенное уравнение для случая круглых капилляров принимает вид

$$\gamma_t=\frac{\dot{\gamma}_a}{4}(3+s).\qquad(75)$$

Эквивалентное уравнение для щелевых капилляров имеет следующий вид

$$\dot{\gamma}_t=\frac{\dot{\gamma}_a}{4}(2+s).\qquad(76)$$

Это означает, что истинная скорость сдвига $\dot{\gamma}_t$ может быть найдена корректировкой кажущейся скорости сдвига с помощью коэффициента, полученного дифференцированием зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига, построенной в двойных логарифмических координатах. Дифференциал логарифмической кривой представляет собой наклон кривой при данной кажущейся величине скорости сдвига. Для псевдопластичных жидкостей тангенс угла наклона кривой всегда будет выше 1. Это означает, что для таких

жидкостей истинная скорость сдвига всегда будет больше, чем кажущаяся. Для данных значений напряжения сдвига скорректированная скорость сдвига приведет затем к скорректированным значениям вязкости, которые будут меньше, чем нескорректированные

В прикладную реологию уравнения (75) и (76) были введены двумя реологами – Вайссенбергом и Рабиновичем для пересчета кажущихся реометрических данных в истинные. Обработка результатов измерений при испытаниях неньютоновских жидкостей заключается в построении кривой течения в двойных логарифмических координатах по непосредственным результатам измерений (рис. 139). Дифференцирование этой кривой в любой точке выполняется путем аппроксимации участка кривой, определяемого рядом соседних точек, полиномом с последующим расчетом производной.

Пример. Для определения касательной к нескорректированной кривой в точке 4 (см. рис. 139) берут три предыдущие и три последующие точки, т. е. точки 1, 2, 3 и 5, 6, 7 Этот массив данных (значения скорости и напряжения сдвига для каждой точки) аппроксимируют полиномом, который является аналитическим уравнением касательной. На втором этапе рассчитывают искомую производную s экспериментальной кривой в точке 4, которая соответствует наклону касательной к кривой в этой точке. Численное значение величины s больше 1, и это значит, что истинная скорость сдвига $\dot{\gamma}_t$

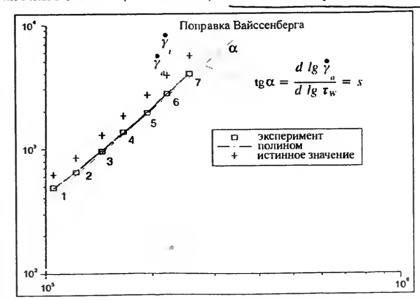


Рис 139. Обработка кривой течения (представленной в двойных логарифмических координатах) методом Вайссенберга позволяет определить тангенс угла наклона касательной в каждой экспериментальной точке кривой

всегда больше, чем соответствующая ей кажущаяся скорость сдвига $\dot{\gamma}_a$ [см. приведенные выше уравнения (75) и (76)].

Определив фактор сдвига s, величины кажущейся скорости сдвига можно преобразовать шаг за шагом в их истинные значения. Эта коррекция сама по себе зависит от скорости сдвига.

Тогда вязкость неньютоновской жидкости можно определить следующим образом:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_t}; \quad \frac{1}{\eta_t} = \frac{4}{\tau_w^4} \int_0^{\tau_w} \frac{\tau^3}{\eta} d\tau.$$

Для таких жидкостей, как расплавы полимеров, течение которых подчиняется уравнению Оствальда–де Виля (степенному закону) и характеризуется значением экспоненты n, решение этого интеграла приводит к соотношению

$$\eta_t = \eta_a \frac{4n}{3n+1}. \quad (77)$$

При $n = 1$ (ньютоновская жидкость) уравнение сводится к виду

$$\eta_t = \eta_a.$$

Для неньютоновских жидкостей с малыми величинами n имеем:

при $n = 0{,}8$ $\eta_t = 0{,}94\eta_a$;
при $n = 0{,}6$ $\eta_t = 0{,}85\eta_a$;
при $n = 0{,}4$ $\eta_t = 0{,}73\eta_a$;
при $n = 0{,}3$ $\eta_t = 0{,}63\eta_a$.

При $n = 1$ значения истинной и кажущейся вязкости идентичны. При $n = 0{,}4$ (величина вполне обычна, например, для расплавов полиэтилена) истинная вязкость составляет только 73% от кажущейся. Работа с нескорректированными значениями скорости сдвига и вязкости ведет к очень заметным отклонениям от истинных величин для большинства полимерных расплавов. Современное компьютерное программное обеспечение дает возможность даже человеку без университетского образования выполнить процедуру коррекции Вайссенберга–Рабиновича за 1–2 мин.

9.5.3. Краткое изложение правил коррекции первичных результатов

– Поправки необходимы, если результаты реологических измерений используют при конструировании механизмов или трубопроводов, а также при необходимости сопоставления результатов измерений, полученных на разных реометрах. Эти поправки могут быть весьма существенными: часто они имеют то же значение, что и сами измеренные величины.

– Поправки связаны с геометрией измерительной аппаратуры и с особенностями характера течения испытуемых образцов. Чем более испытуемый образец отклоняется от ньютоновского характера течения, тем важнее проведение коррекции.

– При измерениях с круглым капилляром необходимо введение поправок как Бэгли, так и Вайссенберга–Рабиновича, в то время как в случае применения плоского капилляра необходима только последняя поправка.

– Введение поправки Вайссенберга–Рабиновича необходимо при испытаниях неньютоновских жидкостей не только на капиллярных реометрах, но также и на ротационных вискозиметрах в системах плоскость–плоскость. В отличие от систем конус–плоскость этот тип измерительных систем не обеспечивает постоянной скорости сдвига в радиальном направлении при данной скорости ротора. В этом случае скорость сдвига возрастает от нуля при $r = 0$ до максимума на внешней окружности ($r = R$) вращающейся плоскости [см. уравнение (20)]. Хотя использование максимальной скорости сдвига при $r = R$ общепринято, полученные величины вязкости являются лишь кажущимися и требуют введения поправок с учетом степени отклонения характера течения жидкости от ньютоновского. Программное обеспечение и в этом случае облегчает корректировку результатов:

$$\eta_t = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}_R[(3+n)/n]},$$

где n – экспоиента степенного закона; ηt – истинная или скорректированная вязкость: τ_a – кажущееся напряжение сдвига при радиусе R.

На рис. 140 представлены кривые течения клея, снятые в измерительных системах конус–плоскость и плоскость–плоскость. Только коррекция результатов, полученных во втором случае, приводит их в соответствие с результатами измерений в системе конус–плоскость. Введение поправки Вайссенберга при измерениях напряжения сдвига в системе плоскость–плоскость дает вполне заметное изменение вязкости.

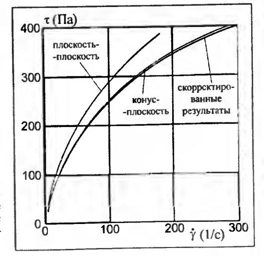


Рис 140. Кривые течеиия (кажущиеся и с поправкой Вайссенберга), полученные на основе экспериментальных данных с измерительной системой плоскость – плоскость

9.6. Температурно-временна́я суперпозиция Вильямса–Лэндела–Ферри (ВЛФ)

При динамических исследованиях жидкостей в ротационных CS-реометрах, снабженных измерительными системами типа плоскость–плоскость, конус–плоскость или цилиндр–цилиндр, приложенное напряжение зависит от времени по синусоидальному закону. Результаты измерений деформации и сдвига фаз могут быть преобразованы в зависимости модулей накопления G' и потерь G'', комплексной вязкости η^* и т. д. от частоты ω. Современные реометры сконструированы таким образом, чтобы перекрыть в разумном интервале времени с помощью одной измерительной системы (системы одной геометрии) диапазон частот, который редко превышает три десятичных порядка, т. е. $\omega = 0{,}01 \div 10\ с^{-1}$ (обычно минимальное и максимальное значения частоты составляют 0,001 и 100 $с^{-1}$ соответственно).

Нижний предел этого диапазона задается самым низким напряжением, которое только может быть задано, и самой малой деформацией, которая только может быть зарегистрирована. Но в практической реометрии ограничения могут возникнуть в равной степени и потому, что чрезвычайно длительное проведение испытаний неприемлемо при проведении исследовательских работ. Другое реальное ограничение состоит в том, что при низких температурах вязкость образцов становится настолько велика, что она больше не поддается измерению существующими реометрами.

Чтобы получить необходимые экспериментальные данные для исследования влияния наполнителей в пастах типа жевательной резинки при скоростях сдвига ниже $10^{-4}\ с^{-1}$, необходимо выждать около трех часов. Для получения данных при $\omega = 10^{-5}\ с^{-1}$ приходится ждать измерения первой экспериментальной точки примерно 24 ч, а полностью получить кривые зависимости G' и G'' от частоты можно не ранее чем через два дня. Можно с уверенностью заключить, что подобная длительность испытаний непрактична.

Реакция вязкоупругой жидкости на приложенные синусоидальные сдвиговые напряжения соотносится с подвижностью молекул и элементов объема внутри такого образца. Эта подвижность, характеризуемая спектром времен релаксации, связана с типом основного компонента жидкости, а также с типом и процентным содержанием всех других ингредиентов данного материала. При низких температурах эта подвижность мала, и поэтому жидкость реагирует на сдвиговое напряжение медленно. При повышении температуры молекулярная подвижность возрастает, так что можно исследовать влияние агрегатов наполнителя или эластичных элементов объема в термопластичном расплаве посредством четкой и быстрой реакции вязкоупругой жидкости на приложенное напряжение/деформа-

цию. Для каждой жидкости существует сильная корреляция между временем отклика (измеряемой частотой) и температурой, при которой проводят измерения образца.

Ранее, в 1955 году, эта взаимосвязь была исследована Вильямсом, Лэнделом и Ферри. Они предложили уравнение, которое так и называется – уравнение Вильямса–Лэндела–Ферри (ВЛФ). Это уравнение описывает принцип температурно-временно́й суперпозиции и основано на теоретическом представлении о температурной зависимости физической структуры жидкости. Эти ученые исследовали образцы полимеров при температурах, на 50–100 ° выше их температуры стеклования T_g в условиях стационарного сдвига и при динамических условиях. При каждой температуре это дало ряд кривых, т. е. зависимостей G', G'' и угла сдвига фаз δ от угловой скорости ω в диапазоне двух-трех десятичных порядков (рис. 141). Кривые для каждого конкретного реологического параметра, например модуля накопления G', образуют семейство зависимостей $G'(\omega)$, в котором кривая, снятая при самой низкой температуре, расположена выше всех остальных. Кривые отличаются одна от другой не только расположением по вертикали, но и формой, которая постепенно изменятся с температурой.

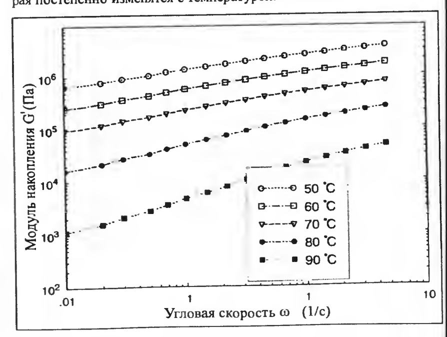


Рис. 141. CS-реометр Реостресс RS100: динамические испытания жвачки при разных температурах

Три названных автора показали, что можно сдвинуть кривые этого семейства горизонтально, вдоль оси частот (абсциссы), и, возможно, вертикально таким образом, чтобы все кривые образовали одну единственную приведенную кривую при данной температуре приведения. Если выбранная температура приведения находится в середине температурного интервала измерений, то кривая, снятая при более низкой температуре, сдвигается вправо, т. е. в область более высоких частот, до тех пор, пока конец соседней (примыкающей) температурной кривой только соприкоснется с ней или частично перекроет ее. Аналогично, кривая, измеренная при более высокой температуре, сдвигается влево. Такая приведенная кривая, образованная комбинацией или суперпозицией отдельных экспериментальных кривых, перекрывает гораздо более широкий диапазон частот, чем каждая из них в отдельности. Пример подобной диаграммы с "ручным" сдвигом кривых приведен на рис. 142

Представление результатов измерений в ограниченном диапазоне частот, но при различных температурах приводит к расширению диапазона времен релаксации или частот. Такое преобразование данных

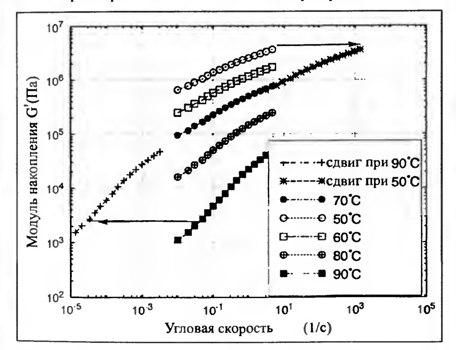


Рис. 142. Сдвиг кривых модуля накопления G', относящихся к различным температурам испытания (Реостресс RS100), для получения приведенной кривой, перекрывающей широкий диапазон угловой скорости

известно как "температурно-временна́я суперпозиция ВЛФ". Аббревиатура "ВЛФ", как уже было сказано, образована из первых букв фамилий ученых, которые теоретически обосновали эмпирическую процедуру сдвига кривых.

Проводя измерения в температурном диапазоне, не превышающем 50 °C, сдвигом экспериментальных кривых [в данном примере это зависимость $G'(\omega)$] удается получить приведенную кривую, перекрывающую диапазон частот в восемь десятичных порядков. Получить подобные результаты другим образом невозможно.

Измерения, в результате которых можно получить такую приведенную кривую, обычно требуют не более одного часа как для стадии нагревания до пяти выбранных температур измерений, так и для проведения собственно измерений при каждой температуре. С помощью компьютера и программного обеспечения ХААКЕ ВЛФ на всю процедуру приведения потребуется одна-две минуты. Время, необходимое для осуществления температурно-временно́й суперпозиции, занимает от 1/10 до 1/20 времени, которое было бы необходимо для действительного построения приведенной кривой, если бы такие измерения вообще были возможны.

Компьютерная программа проведения суперпозиции ВЛФ осуществляется в две стадии.

1. Программа автоматически определяет, насколько температурно-связанные участки кривой должны быть сдвинуты в горизонтальном и/или вертикальном направлении, чтобы при температуре приведения образовалась непрерывная приведенная кривая

$$\omega(T) = a(T)\omega(T_0),$$

где $a(T)$ – фактор сдвига в горизонтальном направлении; $\omega(T)$ – частота при любой выбранной температуре T; $\omega(T_0)$ – частота при температуре приведения T_0.

Так как частота ω связана с временем релаксации λ жидкости, вышеприведенное уравнение может быть переписано в виде

$$\frac{1}{\lambda(T)} = \frac{1}{a(T)}\frac{1}{\lambda(T)}.$$

Деформационно-временной отклик относится к комплексному модулю упругости G^*. Угол сдвига фаз, который изменяет времена отклика или релаксации жидкости, связан с изменением температуры.

Для очень неоднородных образцов может стать необходимым сдвиг экспериментальных кривых не только в горизонтальном, но и в вертикальном направлении с помощью фактора сдвига $b(T)$

2. После определения факторов сдвига $a(T)$ и $b(T)$ в программе также предусмотрен расчет приведенных кривых других динамических функций – таких как G', G'', η^* или η'.

С помощью температурно-временно́й суперпозиции ВЛФ можно исследовать реологию жидкостей в таком диапазоне частот, в котором сделать это другим способом просто невозможно ни технически,

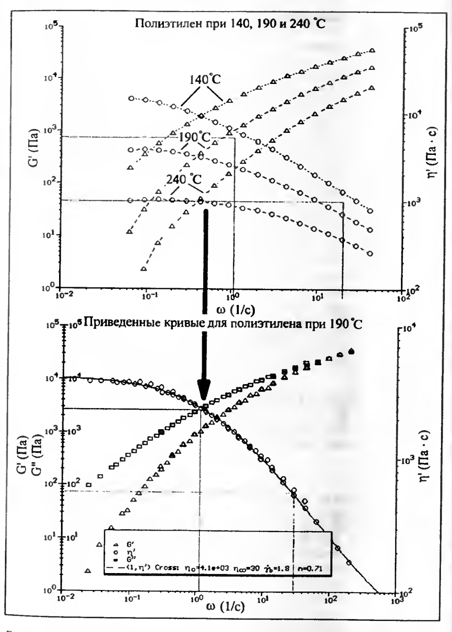


Рис. 143. Приведенные кривые η′, *G′* и *G″* для полиэтилена, полученные обработкой экспериментальных данных методом температурио-временной суперпозиции ВЛФ

ни по затратам времени. Но необходимо иметь в виду, что кривые, измеренные в пределах всего диапазона температур, лишь плавно перемещаются с температурой, т. е. их реологическое поведение не изменяется так резко, как это случается вблизи температуры стеклования T_g. При T_g подвижность молекул резко меняется. Поэтому не имеет смысла экстраполировать кривые от температур ниже T_g в область выше T_g. Фактор сдвига $a(T)$, найденный для конкретной композиции, связан в основном со временем отклика ("внутренними часами") преобладающего компонента этой композиции. В смесях полимеров основные полимерные компоненты должны иметь близкие времена отклика, чтобы можно было определить одно достоверное значение $a(T)$. Факторы сдвига композиций с большим содержанием наполнителя, существенно отличающегося от материала связующего, должны быть тщательно проверены.

При анализе приведенных кривых нельзя пренебрегать тем фактом, что на краях расширенного частотного интервала уровень допустимых отклонений или достоверность математически рассчитанных результатов ниже, чем у экспериментально измеренных данных.

Пример приведения кривых методом ВЛФ приведен на рис. 143

9.7. Оценка долговременной вязкой и упругой реакций расплава полиэтилена путем измерения ползучести и восстановления на CS-реометре

Эти испытания предназначены для изучения поведения вязкоупругих материалов в течение длительного периода времени – минут или часов.

Ряд испытаний ползучести и восстановления (рис. 144) провели с образцом полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Цель подобных испытаний заключалась в том, чтобы проследить развитие деформации образца под напряжением на первой стадии испытания (ползучесть), а затем на второй стадии испытания (восстановление) проанализировать, насколько и как быстро будет спадать деформация сразу после снятия напряжения. На стадии ползучести продолжительностью 100 с напряжение на образце от опыта к опыту возрастало (от 10 до 500 Па). Соответственно возрастала и деформация образца. Продолжительность стадии восстановления составила 200 с. В то время как на стадии ползучести одна часть приложенного к образцу напряжения упруго накапливается, а другая расходуется на инициирование вязкого течения и доли этих частей нельзя определить до тех пор, пока образец не достигнет равновесного состояния, на стадии восстановления упругая и вязкая компоненты реологического поведения могут быть четко разделены.

Если внешним усилием вызвать напряжения в образце полимера, т. е. сжать или скрутить его и оставить в таком состоянии на длительное время, то напряжения будут релаксировать, их уровень будет снижаться благодаря микротечению макромолекул. Можно определить время релаксации λ как период времени, за который напряжение изменится в $1/e$ раз от первоначального уровня (напомним, что $e = 2{,}73$).

Если в момент времени t_1 созданное внешним усилием напряжение полностью снять, реакция образца может запаздывать. При испытаниях ползучести и восстановления фаза восстановления образца в таком толковании есть процесс запаздывания снятия внутренних напряжений. Этот процесс может быть представлен как "спектр времен запаздывания".

Упруго запасенная энергия деформации будет снижать максимальное напряжение на первой фазе ползучести. На второй фазе кривая восстановления снижается по направлению к оси абсцисс и в конце концов достигает постоянного уровня деформации. Разность между максимумом деформации и ее постоянным уровнем после восстановления есть упругое восстановление испытуемого материала. Разность между этим постоянным уровнем деформации после восстановления и осью абсцисс дает величину невосстановленной (остаточной) деформации, соответствующей вязкому течению.

На рис. 144 показано, что с возрастанием напряжения на первой стадии измерений восстановление также возрастает. При напряжении 500 Па восстановление составляет примерно 25% за 200 с. Кривая



Рис. 144. CS-реометр Реостресс RS100: кривые ползучести и восстановления полиэтилена высокой плотности при четырех значеиних напряжений

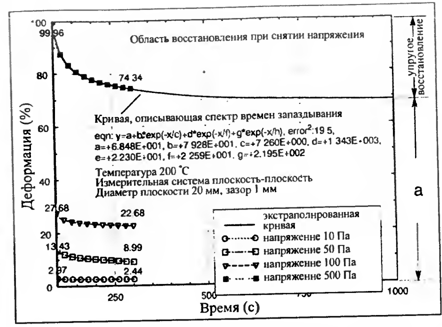


Рис. 145. Экстраполяция регрессионной кривой к более длительным временам запаздывания. Кривые ползучести и восстановления ПЭВП при четырех значениях напряжения получены при помощи реометра Реостресс RS100

восстановления все еще не достигает постоянного уровня, т. е. она все еще не параллельна оси абсцисс. Можно ожидать, что соотношение вязкость/упругость еще изменится с течением времени.

Ранее было показано (см. разд. 4.3.3.2), что для полного восстановления вязкоупругих образцов необходимо больше времени, чем те 3 мин, которые были предоставлены для проведенных выше испытаний. Интересно оценить уровень восстановления образцов в течение более длительного или даже бесконечного промежутка времени. Реология дает математические модели, относящиеся к явлению запаздывания, которые описывают спад напряжения в вязкоупругом образце. Этот спад определяется характеристическим временем релаксации λ, которому соответствует механическая модель, состоящая из комбинации демпферов и пружин. Большинство расплавов полимеров, особенно их смесей или компаундов с наполнителями любого типа и формы, может быть смоделировано не одной комбинацией демпфера и пружины, а лишь множеством таких элементов, соединенных последовательно или параллельно. В этом случае процесс восстановления может быть описан только "спектром времен запаздывания" с более чем одним временем запаздывания λ^*.

На рис. 145 представлены результаты расчетов стадии восстановления по уравнению, включающему три времени запаздывания. Уравнение, описывающее первые 200 с процесса восстановления, использовали для нахождения экстраполяционной кривой до 1000 с.

Компьютер выдает уравнение регрессии для данных, приведенных на рис. 145, в следующем виде:

$$y = a + b\exp(-x/c) + d\exp(-x/e) + f\exp(-x/g),$$

где y – деформация как функция времени x; a – деформация, которая достигается за бесконечное время x (часы, дни); c, e, g – времена запаздывания λ_1, λ_2, λ_3 (c = 7,2; e = 22,3; g = 219,5); b, d, f – материальные коэффициенты.

Величина "a" отражает вязкую составляющую реологического поведения образца, т. е необратимую часть деформации, относящуюся к вязкому течению в процессе первой фазы испытания.

После 3 мин восстановления упругая деформация составила около 25%. Экстраполяция экспериментальной кривой восстановления по вышеприведенному уравнению с расчетными коэффициентами показывает, что при общей продолжительности восстановления 15 мин соотношение вязкость/упругость уже не равно 75/25, а изменилось до 68/32. Расчет по этому уравнению для еще бóльших времен восстановления (вплоть до 10 000 с) показывает, что дальнейшее изменение соотношения вязкость/упругость незначительно.

Конечно, лучше проводить измерения так долго, как это необходимо, даже если они занимают часы или дни. Для высокомолекулярных полимеров необходим длительный период восстановления (3 мин для проведения измерений может не хватить), к тому же полученные результаты могут привести к ошибочным заключениям при сопоставлении таких полимеров, у которых кривые восстановления деформации во времени пересекаются. В этом случае простая экстраполяция может привести к совершенно неправильным интерпретациям и прогнозам Математическая обработка достаточного количества экспериментальных данных может сократить время измерений до разумных пределов.

Можно отметить, что регрессионный расчет, о котором шла речь выше, требует такой сложной обработки данных, что даже на компьютере он занимает примерно 2–3 мин.

9.8. Математическая обработка результатов измерений в ретроспективе

На тех, кто все еще помнит использование карманной логарифмической линейки для расчета напряжения сдвига, скорости сдвига и вязкости, современная компьютеризация производит впечатление

чуда. Сегодня мы можем сделать гораздо больше (см. суперпозицию ВЛФ) и гораздо быстрее. Компьютер позволяет нам обрабатывать результаты динамических измерений, устанавливать таким образом взаимосвязь вязкости и упругости и оценивать вклады длительных упругих и вязких реакций образцов полимеров при испытаниях ползучести и восстановления. Мы можем представить результаты в табличной или в графической форме, оценить их достоверность, что позволяет дать их правильную интерпретацию.

Но получаемые результаты все еще зависят от способности оператора задавать оптимальные условия измерений. Необходимо осознавать опасность турбулентности, нелинейной вязкоупругости или пробочного течения. Хотя измерения с помощью компьютера могут быть настолько автоматизированы, что можно читать газету, пока реометр и компьютер делают свою работу, все же для получения правильных результатов необходимо внимательно следить за экструдатом на выходе из капилляра или за образцом, подвергаемым сдвигу в измерительной системе конус–плоскость, – по крайней мере в первое время, на стадии отработки методики испытаний образцов, о которых известно, что они не слишком сильно отличаются друг от друга в течение длительного периода времени.

10. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕОМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ: РЕОМЕТРЫ КРУТЯЩЕГО МОМЕНТА С ДАТЧИКАМИ НА ВАЛУ СМЕСИТЕЛЯ

10.1. Предварительные замечания

В предыдущих разделах мы рассматривали главным образом абсолютную реометрию, к которой относились измерения вязкости и упругости в абсолютных физических единицах (сила, длина и время). При очень строгих условиях измерений, касающихся геометрии измерительного узла и соблюдения "граничных условий", результаты могут быть получены в международных единицах (Па·с или мПа·с). Преимущество абсолютной реометрии состоит в том, что она характеризует образцы объективно и независимо от конкретного измерительного оборудования и его производителя.

Относительная реометрия, как это имеет место в случае реометров крутящего момента с датчиками на валу смесителя, моделирует условия реального процесса, которые имеют место в малых или больших

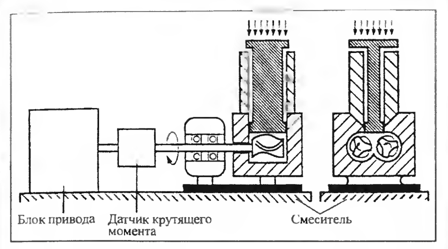


Рис. 146. Реометр крутящего момента с датчиком на валу смесителя

производственных резиносмесителях или экструдерах. Реометры крутящего момента со смесевыми датчиками (рис. 146) основаны на совершенно иной концепции по сравнению с абсолютными ротационными реометрами: в качестве рабочих узлов в них используют мешалки миниатюрных смесителей, которые являются уменьшенными аналогами больших производственных смесителей

Они сконструированы с таким расчетом, чтобы создавать максимально возможное турбулентное течение, высокий уровень сдвигового воздействия и оптимальное смешение всех гетерогенных компонентов, расплавов полимеров или резиновых смесей в условиях, когда проявляется нелинейная вязкоупругая реакция материалов на сдвиг. Сопротивление испытуемого образца смешению пропорционально его вязкости и измеряется датчиком крутящего момента, связанным с валом смесителя. Этот момент обычно измеряется в функции времени. Графики зависимости крутящего момента от времени называют "реограммами"

10.2. Оценка скоростей сдвига в смесителях

Смесители-измерители состоят из термостатируемой камеры смешения и двух роторов, установленных параллельно и на некотором расстоянии друг от друга (рис. 147). Окружности роторов только соприкасаются друг с другом. Роторы вращаются в противоположном направлении при соотношении скоростей 3:2. Например, скорость привода левого ротора реометра-смесителя крутящего момента – 90 об/мин, тогда как правый ротор вращается со скоростью 60 об/мин (В некоторых специальных смесителях, применяемых

в резиновой промышленности, используют соотношение скоростей 8:7.) Обычно левый ротор вращается по часовой стрелке, а правый – против. Роторы бывают с лопатками различной формы: роликовые, кулачковые, s-образные. Все они конструируются таким образом, чтобы обеспечить вместе с заданным соотношением скоростей оптимальное смешение как в радиальном, так и в осевом направлении.

Расплавы полимеров и резиновых смесей характеризуются ярко выраженным неньютоновским поведением, т. е. их вязкость зависит от приложенной скорости сдвига, которая на реометрах вращающего момента может быть установлена изменением скорости привода/ротора. Хотя при течении в смесителях не может быть задана определенная скорость сдвига, по-видимому, можно предположить, что в данном случае эта величина находится в пределах общего диапазона, которым характеризуется процесс переработки полимера (см. рис. 84).

Особые формы роторов (определенные не математически, а найденные эмпирическим путем) и выбранное соотношение скоростей дают очень сложную картину течения в радиальном и осевом направлениях, особенно в середине камеры смешения над ее траверсом, где масса полимера перемещается двумя роторами к центру и принудительно вводится в зацепление. Чтобы получить некоторое представление о соответствующем диапазоне скоростей сдвига, можно оценить минимальный и максимальный размеры зазора между роторами и камерой смешения и тангенциальные скорости на левом и правом роторах, связанные с частотой вращения привода.

Эти данные позволяют рассчитать для радиального течения минимальные и максимальные скорости сдвига и их отношение.

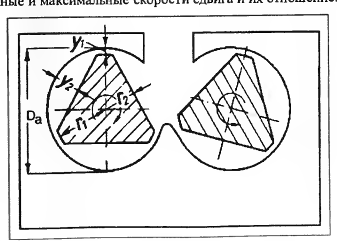


Рис. 147. Поперечное сечение смесителя лабораторного типа для определения размеров рабочих зазоров

Типичные размеры такого (в мм) лабораторного смесителя следующие:

Радиус камеры смешения $R_a = D_a/2$ 19,65
Наибольший радиус ротора r_1 18,2
Наименьший радиус ротора r_2 11,0
Наибольший размер зазора y_2 8,6
Наименьший размер зазора y_1 .... 1.4

Тангенциальная скорость на расстоянии r_1 равна v_1. В минимальном зазоре y_1 между левой стороной ротора и вогнутой стенкой камеры максимальная скорость сдвига равна $\dot\gamma_1$. В максимальном зазоре y_1 между левой стороной ротора и вогнутой стенкой камеры минимальная скорость сдвига составляет $\dot\gamma_2$.

Расчет диапазона скоростей сдвига в смесителе производится следующим образом.

Максимальная скорость сдвига

$$\dot\gamma_1 = v_1/y_1;$$

минимальная скорость сдвига

$$\dot\gamma_2 = v_2/y_2.$$

Предполагаемая частота вращения ротора

$$n_{11} = 90\ [\text{мин}^{-1}];$$
$$n_{12} = n_{11}/60 = 1{,}5\ [\text{с}^{-1}].$$

Скорости сдвига

$$\dot\gamma_1 = 2r_1\pi n_{12}/y_1 = 2\cdot 18{,}2\cdot 3{,}14\cdot 1{,}5/1{,}4 = 122{,}5\ [\text{с}^{-1}];$$
$$\dot\gamma_2 = 2r_2\pi n_{12}/y_2 = 2\cdot 11{,}0\cdot 3{,}14\cdot 1{,}5/8{,}6 = 12{,}05\ [\text{с}^{-1}].$$

Сопоставимая скорость сдвига на правой стороне ротора, вращающегося со скоростью $n_{21} = 0{,}66n_{11}$, равна

$$\dot\gamma_3 = 81{,}6\ [\text{с}^{-1}] \text{ и } \dot\gamma_4 = 8{,}03\ [\text{с}^{-1}].$$

Таким образом, отношение скоростей сдвига с левой стороны ротора

$$\Delta\dot\gamma_1 = 122{,}5/12{,}05 \approx 10.$$

Сопоставимое отношение скорости сдвига с правой стороны ротора составляет

$$\Delta\dot\gamma_2 = 81.6/8{,}03 \approx 10.$$

При заданной скорости вращения ротора $n_{11} = 90$ мин$^{-1}$ максимальное отношение скорости сдвига как для левого, так и для правого роторов равно

$$\Delta\dot\gamma_3 = 122{,}5/8{,}03 \approx 15.$$

Если взять в качестве примера кривые вязкости полиэтилена (см. рис. 54), то вышеприведенное отношение означает, что вязкости, соответствующие скоростям сдвига 10 и 150 с$^{-1}$, различаются не просто на несколько процентов, а более чем на порядок. Если следовать этому утверждению, то можно допустить существование нескольких точек внутри камеры смешения, в которых вязкость элементов объема перемешиваемой массы существенно различается. Хотя ни в больших, ни в лабораторных смесителях точные скорости сдвига при течении не могут быть заданы, можно с уверенностью принять некоторую среднюю скорость сдвига (с$^{-1}$), которая соответствует выбранной частоте вращения ротора (об/мин). Тогда измеренный крутящий момент пропорционален средней вязкости испытуемого материала.

При испытаниях образцов, которые почти всегда проявляют неньютоновский характер течения, преобразование результатов измерений крутящего момента, полученных с помощью датчиков-смесителей, в абсолютные величины вязкости (в Па·с или мПа·с) не имеет смысла, так как для получения достоверных значений вязкости необходимо знать точные значения скоростей сдвига. Это не следует воспринимать как критику испытаний образцов полимеров в смесителях, поскольку они действительно могут давать важную информацию о способности многих материалов к переработке, которой не может дать абсолютная реометрия. В действительности абсолютная и относительная реометрия должны рассматриваться как дополняющие одна другую. Благодаря свойственным каждому из этих методов преимуществам и ограничениям их совместное применение приведет к более широкому пониманию поведения материалов в различных областях применения и на различных стадиях переработки, чем использование каждого из них в отдельности.

10.3. Информативность относительных результатов измерений на реометре-смесителе крутящего момента

Результаты измерений на реометре-смесителе являются относительными. Из-за сложной формы камер смешения и роторов результаты испытаний нескольких образцов даже при контролируемой температуре полностью сопоставимы лишь тогда, когда они получены в смесителях одного размера и одного производителя. Поэтому результаты, полученные этим методом, обычно не являются "абсолютными". Образцы, испытываемые в таких модельных реометрах, оценивают по отношению к "стандартным" материалам, о которых уже известно, как они ведут себя в конкретном производственном процессе или при их применении в качестве конечных продуктов. Результаты относительных реометрических испытаний в графической или табличной форме не имеют никакой ценности, пока не доказано соответствие оценки материалов по их способности к переработке или их эксплуатационным качествам результатам

испытаний в модельном смесителе-реометре. Любой, кто начинает применять реометры-смесители крутящего момента, прежде всего должен создать справочные таблицы, содержащие, с одной стороны, экспериментальные данные по качеству материалов и композиций в данном производственном процессе и, с другой стороны, результаты измерений в смесевом реометре с указанием таких параметров, как температура испытания, частота вращения роторов, продолжительность сдвига, объем образца, соотношение и тип полимеров в смеси, вид и содержание ингредиентов в образце и т. д.

"Стандартные материалы", т. е. материалы, хорошо себя зарекомендовавшие в производственном процессе, дают "стандартные реограммы". При проведении контроля качества отклонение реограмм испытуемой партии от стандартных реограмм и есть "результат испытаний". Изменение одного из таких параметров испытаний, как тип смолы, распределение ее частиц по размеру или доля замасливателя, влияющего, например, на скорость плавления сухой смеси поливинилхлорида (ПВХ), покажет, насколько и в каком направлении это изменение будет влиять на способность композиций ПВХ к плавлению.

Интерпретация результатов, полученных на реометре крутящего момента, – это искусство, требующее множества экспериментальных данных и большого опыта оператора, но то, что около 10 000 реометров крутящего момента десятилетиями используются во всем мире, доказало большие практические и экономические достоинства концепции относительной реометрии. При этом резко сокращается время проведения испытаний на крупном промышленном оборудовании и экономятся тонны материалов, которые в противном случае были бы затрачены в таких крупномасштабных испытаниях для оценки их способности к переработке

10.4. Реограммы

Реограммы (рис. 148) – это главным образом зависимости крутящего момента от времени. Они характеризуют изменение реологического поведения образца при плавлении, при введении таких наполнителей, как сажа, при абсорбции масел или пластификаторов на частицах сажи или порошках ПВХ или во время таких процессов, как разложение или образование межмолекулярных связей в полимерах. Как правило, перемешивание проводят при высоких скоростях сдвига (высоких скоростях вращения роторов), что приводит к существенному нагреву испытуемых образцов (температура расплава повышается на 30–40 °С сверх заданной температуры смесителя). При высокой скорости сдвига невозможно поддерживать заданную температуру как смесителя, так и расплава ни путем электрического нагрева (и воздушного охлаждения) смесевого рабочего

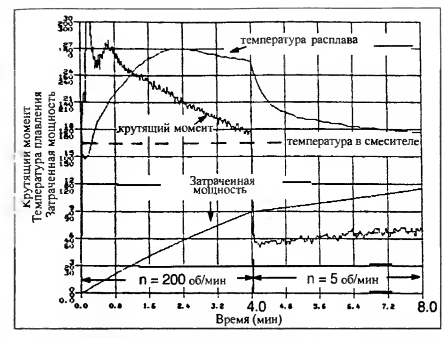


Рис. 148. Реокорд 90: типичные результаты испытаний в смесителе. Зависимости крутящего момента M (вязкости), температуры плавления $T_{пл}$ и энергии смешения M_{int} от времени

узла, ни нагреванием/охлаждением жидким теплоносителем посредством внешнего циркуляционного термостата. Для двух образцов, вязкости которых сильно различаются, на реограммах получаются настолько разные кривые крутящего момента и температуры расплава, что их прямое сравнение будет затруднено. Для облегчения такого сравнения можно запрограммировать испытания таким образом, чтобы за фазой испытания при высокой скорости сдвига автоматически следовала вторая фаза при низкой скорости сдвига. Теперь, когда влияние нагрева за счет сдвига значительно снижено, температура расплава будет постепенно приближаться к заданному уровню температуры смесителя. Конечно, это снижение температуры расплава приведет к возрастанию кривой крутящего момента (вязкости). После этого при одинаковой температуре можно сравнивать уровни крутящих моментов (вязкостей) различных образцов. Кроме того, реограммы могут включать в себя такие кривые, как полный крутящий момент, а именно – площадь (интеграл) под кривой крутящего момента, которая определяет работу, произведенную над образцом в любой момент испытаний

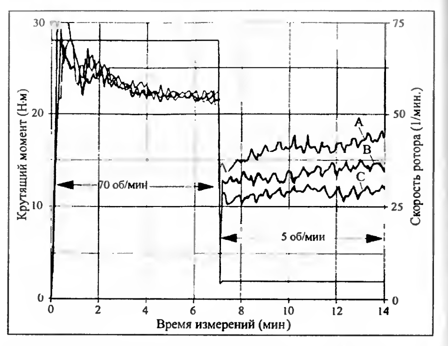


Рис. 149. Реокорд 90: испытання образцов А, В, С натурального каучука в смесителе Реомикс с целью выявления различий между нимн реологнческнм методом

Переход от высоких сдвиговых нагрузок к низким часто имеет то дополнительное преимущество, что в последнем случае различия даже между подобными образцами становятся более явными (рис. 149).

10.5. Испытание способности материалов к переработке с помощью реометра-смесителя

Абсолютная реометрия может оперировать только с более или менее однородными твердыми телами или жидкостями в пределах области ламинарного течения или линейной вязкоупругой реакции образца. В реометрах крутящего момента образцы могут рассматриваться не такими, какие они есть, а какими они могут быть при переработке в режиме неламинарного сложного течения. Поведение материалов в сложных условиях их переработки обобщено в термине "технологичность". Взаимозаменяемые смесевые камеры, различающиеся размерами и конструкцией ротора, позволяют дать относительную оценку различным аспектам этой технологичности для очень широкого круга материалов – от полимеров до пищевых

продуктов и керамических композиций Если материал проходит несколько стадий переработки, то на каждой стадии возникают различные технологические проблемы, которые могут быть рассмотрены одна за другой в отдельных испытаниях. Возможность получения высококачественного продукта из конкретной партии материала зависит от его способности к переработке на всех стадиях производства, причем на некоторых из них вязкость расплава может и не быть определяющим фактором технологичности материала

Технологические проблемы могут появляться, когда

– обрабатывают порошки в барабане или когда порошки должны равномерно проходить через трубы или загрузочные воронки только под действием собственного веса;

– сырой высокомолекулярный каучук должен быть пластифицирован для последующего смешивания;

– различные типы полимеров должны образовывать гомогенные смеси;

– такие полимеры, как ПВХ, должны быть расплавлены и равномерно перемешаны;

– жидкости добавляются к порошкам, и необходимо контролировать образование комков и тестообразной массы;

– проводят совместную оценку сдвиговой и термической стабильности полимеров.

Обнаружено, что с помощью смесителей можно решить эти другие технологические проблемы, с которыми часто сталкиваются в практической работе и к которым абсолютная реометрия не имеет отношения.

10.6. Примеры испытаний технологичности материалов с помощью реометров-смесителей

10.6.1. Течение смесей сухих порошков

На первой стадии производственного процесса необработанные ПВХ полимеры смешивают со всеми ингредиентами в скоростных смесителях и получают композицию в виде сухой смеси. Порошкообразные сухие смеси могут сильно различаться по своей способности проходить через такие каналы, как дозирующая воронка экструдера, где смесь перемещается только под действием силы тяжести. Ее движение будет зависеть от таких параметров, как тип ПВХ смолы (размер частиц и их распределение по размерам, пористость и т. д.), тип пластификаторов и их вязкость при температуре испытания, тип и содержание других компонентов композиции – наполнителей, стабилизаторов, замасливателей и т. д. Некоторые сухие смеси легко проходят через дозирующие воронки экструдера, тогда

как другие становятся подобными сырому снегу и образуют в воронке устойчивые мостики, что впоследствии препятствует равномерному заполнению межлопастного пространства шнека экструдера даже тогда, когда дозирующая воронка кажется достаточно заполненной. Сухая смесь, которая на первой стадии производства не проходит свободно через дозирующую воронку, не будет хорошо перерабатываться, даже если на более поздней стадии производства вязкость ее расплава станет приемлемой. Имеет смысл сконструировать специальные смесительные камеры, пригодные для сухого смешения, в которых в порошок ПВХ при быстром перемешивании в условиях турбулентного течения при 100 °С вводят пластификаторы. Полученные реограммы не только свидетельствовали бы о том, как и когда сухая смесь абсорбировала достаточное количество пластификатора и вновь стала легкотекучей, но также давали бы информацию о размере и пористости частиц ПВХ.

10.6.2. Плавление сухой смеси ПВХ

Вторая стадия переработки полимера заключается в превращении порошкообразной сухой смеси или гранул в однородный расплав. Обычно это происходит во время прохождения смесью основной зоны экструдера. Смеси ПВХ, которые трудно плавятся, могут достигать конца шнека лишь частично расплавленными. Так как степень однородности такого "расплава" не изменится при прохождении его через головку экструдера при более или менее ламинарном течении, то неоднородно расплавленный экструдат после охлаждения будет хрупким и не будет обладать хорошими эксплуатационными качествами. Если композиция плавится почти моментально, то уже в загрузочной зоне шнека экструдера расплав будет подвергаться высоким сдвиговым и температурным воздействиям в течение относительно длительного периода времени, пока он не достигнет конца шнека. При отсутствии хорошей тепловой стабилизации это может привести к началу разложения расплава.

Во время непрерывного процесса экструзии действительно невозможно определить ту точку по длине червяка экструдера, в которой масса, наконец, окажется полностью расплавленной. Поэтому есть смысл провести специальное испытание, чтобы определить способность образца к плавлению в конкретных условиях переработки.

Испытания в лабораторном смесителе применяют для сравнительной оценки скорости плавления сухой смеси ПВХ. Определенный объем образца в виде холодной сухой смеси очень быстро, за несколько секунд, вводят в камеру смешения, нагретую примерно до 150 °С. Композиция, нагретая от стенок камеры и за счет энергии сдвига роторов, начнет плавиться, что проявится в росте

крутящего момента до максимума. Процесс перехода холодного порошка в расплав может быть отслежен и записан в виде реограммы в функции времени испытания. Промежуток времени от пика кривой, который соответствует загрузке, до пика плавления определяет относительную скорость плавления (рис. 150). Различия в поведении при плавлении образцов сухих смесей определяют длину шнека, которая необходима для того, чтобы смесь перешла в состояние полностью гомогенного расплава. В частности, для композиций ПВХ быяо показано, что эта длина шнека коррелирует с периодом времени, за который вращающий момент достигает пика плавления на реограмме смешения. Такое испытание плавления сухих смесей ПВХ позволяет соотносить поведение новых композиций с поведением уже известных стандартных компаундов в стандартных условиях (тип экструдера, геометрия, размер и скорость вращения шнека, профиль температур по длине экструдера). Существует значительное количество параметров композиции, которые могут влиять на характеристику плавления сухой смеси ПВХ: тип ПВХ, обусловленный процессом полимеризации, тип и содержание в рецептуре таких ингредиентов, как стабилизаторы от теплового и светового излучения, замасливатели, наполнители, пигменты, пластификаторы и т. д. (рис. 151).

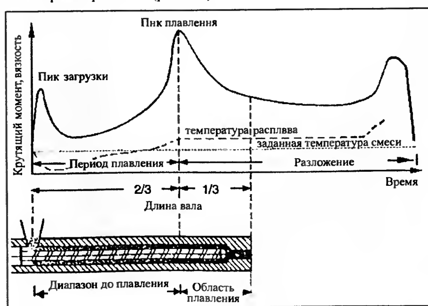


Рис. 150. Реокорд 90: сравиение диаграмм, полученных при приготовлении сухой смеси ПВХ и при переработке этих материалов в экструдере

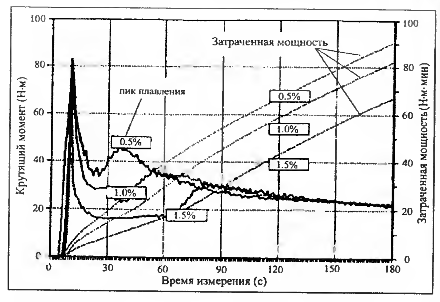


Рис. 151. Реокорд 90: определение в смесителе скоростей плавления сухих смесей ПВХ с различным содержанием стабилизатора (указано на рисунке в %)

10.6.3. Испытание термической сдвиговой стабильности полимеров

Сочетание высокой температуры плавления и/или высоких сдвиговых напряжений в течение продолжительного периода времени приводит к деструкции ПВХ. В нем происходят химические и физические изменения. Отщепление ионов хлора и водорода от полимерной цепи обусловливает распад и/или сшивание участков макромолекул.

Вследствие этих химических изменений происходят дополнительные физические изменения, которые проявляются на реограммах в виде постоянно снижающихся кривых крутящего момента. Или же эти кривые могут вдруг начать возрастать, что свидетельствует о конечной стадии деградации полимера, когда процесс образования трехмерной структуры становится преобладающим (рис. 152).

Подобные испытания провели и на других образцах полимерных расплавов. В этих испытаниях также было обнаружено либо некоторое снижение крутящего момента в зависимости от времени сдвига вследствие термодеструкции полимера, либо его постепенное возрастание в результате трехмерного сшивания (структурирования). В качестве дополнительных параметров испытаний стабильности полимерных композиций в закрытый смеситель подавали

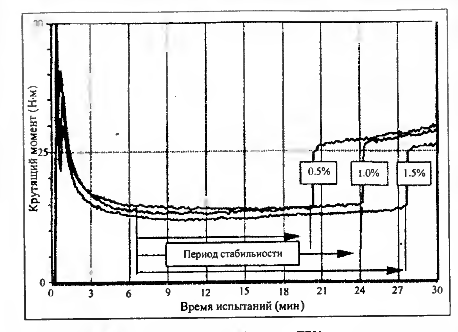


Рис. 152. Реокорд 90: испытание термостабильности ПВХ с различным содержанием стабилизатора (указано иа рисунке в %)

воздух, кислород или инертный газ или же проводили химический анализ летучих продуктов, которые образовывались в камере смесителя на ранних стадиях процесса разложения полимерных композиций.

10.6.4. Определение чувствительности сырых каучуков к сдвигу

Натуральные каучуки обладают такой высокой молекулярной массой, что это затрудняет введение других добавок, которые обычно должны присутствовать в каучуковых композициях. Кроме того, будучи натуральными продуктами (партии ribbed smoked sheet), они обладают явно выраженной неоднородностью молекулярной структуры как в пределах одной партии, так и при переходе от одной партии к другой. Чтобы выравнять эти различия и снизить среднюю молекулярную массу, существует общепринятая процедура пластикации сырых каучуков. В очень больших промышленных смесителях полимеры подвергают высоким сдвиговым нагрузкам, чтобы механически разрушить молекулярные структуры. Это приводит к такому снижению вязкости и упругости полимеров, что становится возможным получение однородной дисперсии при введении

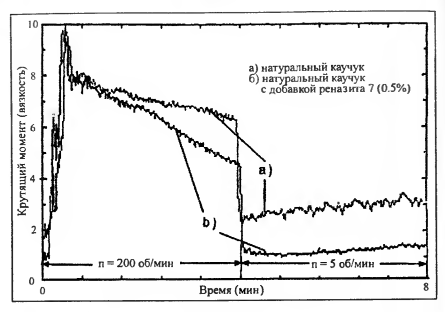


Рис. 153. Реокорд 90: испытание образцов сырого каучука в смесителе на устойчивость к перетиру

большого количества углеродной сажи или других ингредиентов, таких как сера, катализаторы и т. п., которые вводят в малых количествах. Непременным требованием для достижения высокого качества изделий из каучука, например автомобильных покрышек, является однородность распределения этих ингредиентов.

В смесевых реометрах всего лишь с 60 г сырого каучука можно имитировать процесс пластикации и определить, насколько быстро снижается крутящий момент (вязкость) под влиянием только термомеханических воздействий или при наличии окислителей таких, например, как Ренацит 7, который значительно увеличивает скорость пластикации. Для контроля качества можно либо проверять поведение сырого каучука при его поступлении (насколько быстро снижается его вязкость), либо сравнивать влияние различных веществ, способствующих пластикации (рис. 153), сопоставляя результаты с поведением стандартного полимера.

10.6.5. Исследование абсорбции масла углеродной сажей

Углеродная сажа является крайне важным компонентом, обеспечивающим качество резиновых изделий, особенно автомобильных покрышек. Углеродную сажу оценивают по разным параметрам,

из которых два являются особенно существенными: площадь свободной поверхности частиц исходной сажи (обычно 150 $м^2/г$) и так называемая "структура" углеродной сажи, определяющая адсорбцию молекул каучука на ее поверхности. Обе эти характеристики трудно поддаются определению. Смешение различных партий углеродной сажи с каучуками, молекулярная структура которых может быть неизвестна, оставляет неопределенность и в отношении эксплуатационных качеств сажи. Это вызывает необходимость изменения методики испытаний: вместо измерения абсорбции каучука на углеродной саже оценивают абсорбцию стандартного низковязкого пластификатора дибутилфталата (ДБФ) на образце сажи определенной партии. ДБФ – это маслянистое вещество, которое может быть легко получено в строгом соответствии с техническими условиями и поэтому может быть стандартом при оценке абсорбции на углеродной саже.

И в этом случае испытания в смесителе позволяют проводить автоматизированный контроль качества разных партий углеродной сажи. Специальный смесевой реометр, например конструкции Кэбота, заполняют определенным объемом порошка углеродной сажи. Во время вращения ротора, которое уплотняет этот сухой порошок, в камеру смешения из бюретки подают ДБФ со скоростью 4 мл/мин. Обычная шкала времени на оси абсцисс реограммы может быть преобразована в шкалу, на которой откладывают количество введенного ДБФ в мл/мин. В зависимости от типа углеродной сажи и ее структуры перемешиваемые порошок и масло начинают быстро слипаться и образовывать комки. В результате этого вязкость массы и, соответственно, крутящий момент резко возрастают (рис. 154, *а*). Компьютерный расчет по этой реограмме позволяет определить количество ДБФ, соответствующее, например, росту крутящего момента до 70% от максимального значения. Это количество ДБФ считают характеристическим, определяющим абсорбционную способность наполнителя. Конечно, можно вводить углеродную сажу и непосредственно в полимеры, определяя, какое относительное влияние имеет конкретная партия углеродной сажи на крутящий момент (вязкость) каучуковой композиции (рис. 154, *б*).

Эти испытания являются типичными относительными измерениями при контроле качества веществ, в которых изменение состава регистрируется реологически. Результаты этих опытов можно понять только на основе сопоставления с аналогичными измерениями при использовании стандартной партии углеродной сажи. Это особенно касается испытаний по адсорбции ДБФ. Хотя к этим испытаниям пришли чисто эмпирическим путем, однако их успешно использовали во всем мире (более чем в 10 0000 испытаний) для установления различий в партиях углеродной сажи.

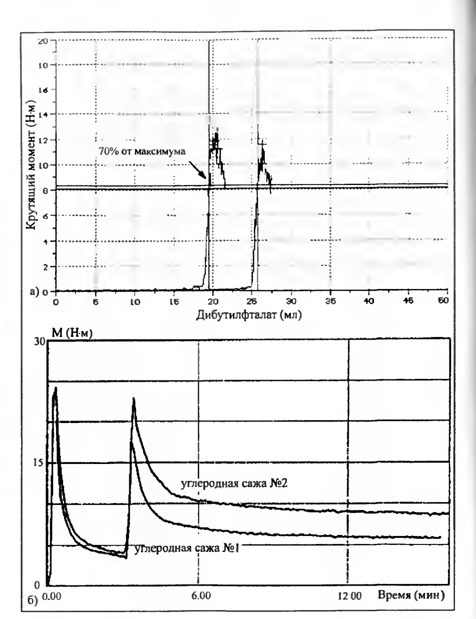


Рис. 154. Реокорд 90

а – абсорбция дибутилфталата на двух марках углеродной сажи; *б* – испытания сополимера стирола с акрилонитрилом в смесителе с целью демонстрации различий между двумя типами углеродной сажи, введенной спустя 3 мин после начала эксперимента

10.6.6. Оценка молекулярной структуры полимеров при испытаниях в смесителе

В разд. 4.3.4.3 (см. рис. 76) проведено сравнение результатов испытаний трех типов полиэтилена в ротационном реометре. Испытания в смесителе могут приводить к таким же сопоставимым результатам при установлении различий между этими полимерами, которые отличаются друг от друга средней молекулярной массой и характером молекулярно-массового распределения (рис. 155). При высоких скоростях ротора (высокой усредненной скорости сдвига) ПЭСП проявляет самое высокое сопротивление перемешиванию, тогда как кривая крутящего момента ПЭНП проходит ниже. Интересно отметить, что ПЭСП более чувствителен к сдвигу по сравнению с ПЭВП, так как соответствующие кривые пересекаются через 10 мин после начала перемешивания при высоком уровне сдвиговых напряжений. Именно это невозможно было увидеть, проводят испытания в условиях динамического или установившегося сдвига с помощью абсолютного реометра.

10.6.7. Определение температурной зависимости вязкости

Испытания в смесителе можно запрограммировать таким образом, чтобы температура массы возрастала или снижалась по линейному закону (рис. 156). На рис. 157 приведена зависимость крутящего момента от температуры, которая может быть представлена в координатах Аррениуса как зависимость логарифма крутящего момента от обратной величины абсолютной температуры (рис. 158).

На рис. 158 представлены результаты измерений зависимости крутящего момента от температуры (в координатах Аррениуса) трех расплавов полиэтилена, из которых видно, что эти зависимости почти линейны в пределах данного диапазона температуры. Регрессионные расчеты этих трех кривых дают коэффициенты уравнения Аррениуса

$$\lg\eta = k_1 + k_2/T,$$

где T – температура, K

Аррениус показал, что наклоны этих кривых связаны с энергией активации вязкого течения или с температурным коэффициентом вязкости расплава полимера. Зная этот корреляционный коэффициент и допуская, что расплав не претерпевает ни химических, ни физических изменений в пределах температурного диапазона измерений, можно рассчитать, насколько измеренная при конкретной температуре вязкость полимера изменилась бы при других температурах.

Надеемся, что из этого раздела, в котором приведено несколько типичных примеров испытаний полимерных композиций в реометрах крутящего момента, читатель увидит все возможности относительной реометрии

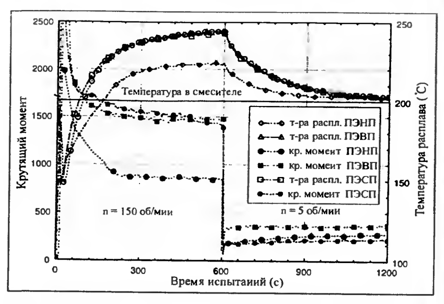


Рис. 155. Реокорд 90: испытание трех образцов ПЭ в смесителе при двух скоростях вращения (150 и 5 мин$^{-1}$) и при 200 °С (общее время испытаний 20 мин)

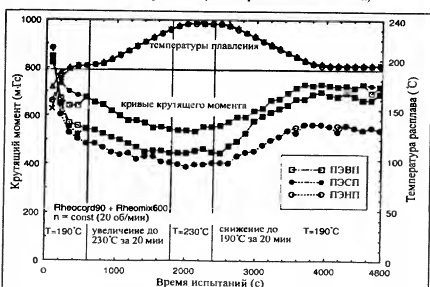


Рис. 156. Реокорд 90: испытание в смесителе трех образцов ПЭ с программированием температуры расплава (общее время испытаний 80 мин)

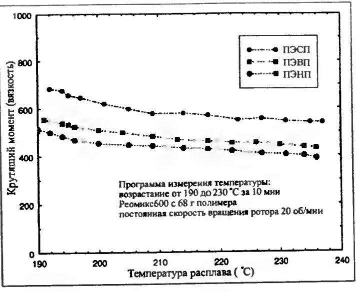


Рис. 157. Реокорд 90: испытание трех образцов ПЭ в смесителе (часть кривой рис. 156 – подъем температуры)

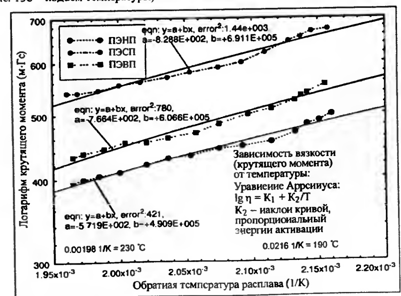


Рис. 158. Реокорд 90: результаты испытаний трех образцов ПЭ в смесителе, представленные в координатах Аррениуса

11. КАК ВЫБРАТЬ РЕОМЕТР, НАИБОЛЕЕ ПОДХОДЯЩИЙ ДЛЯ ДАННОГО ОБРАЗЦА

11.1. Реологический тип поведения образца, подлежащего испытанию

Первый вопрос, на который должен получить ответ исследователь: ньютоновский или неньютоновский характер течения у данного образца?

Если Вы не знаете, то ответ на этот вопрос должно дать простое испытание образца на вискозиметре (реометре) с различными скоростями сдвига. Если вязкость не зависит от скорости сдвига, то образец можно считать ньютоновским.

При выборе вискозиметра (реометра) нужно руководствоваться следующими соображениями:

– такие вискозиметры, как Уббелоде или Кэннона–Фенске, в которых жидкость движется под действием силы тяжести, можно применять, если вязкость жидкости не слишком велика;

– вискозиметры с падающим шаром – при том же условии,

– ротационные вискозиметры (реометры) с одной или несколькими фиксированными скоростями сдвига являются универсальными. Необходимо измерять фактическую температуру, при которой проводят испытания

Если кривая течения данного образца действительно нелинейна в пределах конкретного интервала скоростей сдвига или если на начальной стадии кривой течения проявляется предел текучести, то следует выбирать:

– капиллярные реометры с переменным давлением – лучше с насосом для подачи расплава, такие как экструдеры с непрерывным плавлением и гомогенизацией образца;

– ротационные вискозиметры (реометры) с возможностью работы в режиме заданной скорости или заданного напряжения сдвига, с измерительными системами типа Серле или Куэтта и малым размером измерительного зазора.

Если очевидно, что образцы не просто вязкие, но отчетливо проявляют упругие свойства, или важно знать пределы текучести образцов, то следует предпочесть усовершенствованный CS-реометр, снабженный ротором на воздушном подшипнике с низким трением, в комплекте с современным компьютером и универсальным программным обеспечением для программирования режима испытаний и вычисления результатов.

11.2. Скорости сдвига, при которых необходимо проводить испытание

Для многих пользователей реометров это трудный вопрос. В данной книге целый раздел посвящен тому, как можно оценить скорости

сдвига, соответствующие различным технологическим процессам (см. разд. 5). Там же было отмечено, что во многих случаях реализуются несколько, часто совершенно разных, скоростей сдвига. Испытания на реометрах с одной конкретной измерительной системой или с одним типом капилляра в основном дают достоверные результаты измерения вязкости только в пределах одного-двух десятичных порядков по скорости сдвига. Конечно, можно потребовать получения данных по вязкости в пределах пяти или более порядков по скорости сдвига, но техническое решение этой задачи стоит весьма дорого. Для этого необходимо иметь не только несколько измерительных систем, но в некоторых случаях и не один тип реометра. Необходимо также иметь в виду, что измерения при очень низких скоростях сдвига для оценки, например, малых величин пределов текучести образца дадут достоверные результаты только в том случае, если выбранный реометр имеет достаточную чувствительность при скорости сдвига, близкой к нулю.

11.3. Хотите ли Вы измерить абсолютные реологические характеристики или Вы хотите получить относительные данные?

Результаты измерений методами абсолютной реометрии являются основой для сравнения данных, полученных на различных типах реометров, и их можно соотносить с молекулярной структурой и/или с однородностью таких образцов, как расплавы полимеров.

С другой стороны, часто возникает необходимость определить тем или иным образом способность материала к переработке. Это понятие имеет смысл только в пределах деятельности одной компании или одного отдела, потому что полученные результаты соотносят с конкретным оборудованием или даже с отдельными его узлами. Операторы должны получить реологические характеристики, соответствующие конкретному оборудованию или его узлам, иприменять их в качестве стандартных данных, отклонение от которых позволяет контролировать качество материалов и технологии.

11.4. Особые требования к условиям измерений

Эти особые требования заключаются в следующем:

– очень высокие или очень низкие температуры;

– высокое давление или вакуум,

– измерение образцов, превращающихся из пористых, гетерогенных в компактные, гомогенные, и образцов. способных к восстановлению после деформирования;

– измерения на воздухе, в атмосфере кислорода или инертного газа.

Многие из этих требований могут быть удовлетворены, но это требует дополнительных финансовых затрат. Новые требования возникают почти ежедневно, и необходимо находить все новые и новые технические решения.

11.5. Финансовые ограничения

Конечно, решающим фактором являются имеющиеся в распоряжении средства для приобретения оборудования. Обдумав изложенные выше требования, часто приходится признать более целесообразным ограничение некоторых из них (диапазона скорости сдвига, чувствительности, класса компьютера и объема программного обеспечения), чем покупку дешевого прибора. Если есть возможность, следует выбирать реометры, которые сконструированы по модульному принципу. В будущем можно докупать дополнительные узлы, повышая качество прибора для удовлетворения возрастающих требований к качеству измерений.

Руководители должны принять к сведению: даже самый усовершенствованный реометр бесполезен при отсутствии квалифицированного и заинтересованного оператора, который может правильно выбрать подходящие условия испытаний и, проводя их, убедиться в отсутствии нарушений режима или хотя бы в том, что они учтены. Но даже и этого недостаточно, потому что кто-то должен интерпретировать реологические результаты с точки зрения качества продукта, соотносить их с молекулярной структурой образца полимера и осмысливать с точки зрения технологичности; или установить конкретную реологическую величину, на которую может ориентироваться покупатель, когда приобретает данный продукт.

В этом контексте данная книга должна рассматриваться как не более чем практический подход, как введение в реологию и реометрию.

12. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Литература по реологии и вискозиметрии очень обширна. Ниже перечислены только те монографии и статьи, которые были использованы при подготовке этой книги. Тот, кто хочет больше узнать о предмете реологии и реометрии, найдет в упомянутых книгах обширные списки специальной литературы. Дополнительные литературные ссылки можно найти во многих международных журналах, таких как “Rheologica Acta” или “Journal of Rheology”.

1. Viscoelastic properties of Polymers, 3rd edition, by John D. Ferry, John Wiley & Sons Inc. – New York, Chichester – Brisbane – Toronto, 1980.

2. An introduction to rheology, by H. A.Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, Rheology Series. 3. Elsevier Applied Science, London and New York, 1989.

3. Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, by W. Gleissle, H. M. Laun, M. Pahl, VDI-Gesellschaft Kunststoftechnik, Dusseldorf, 1990.

4. Speed or stress-controlled rheometry? By W. Gleissle, published in: Polymer rheology and processing, edited by A. A. Collyer and L. A. Utracki, Elsevier Applied Science, London and New York, 1990 – also presented at “Pacifichem 89”, Honolulu, 1989.

5. Stresses in polymer melts at the beginning of flow instabilities (melt fracture) in cylindrical capillaries, by W. Glessle, Rheologica Acta 21, 1982. P. 484...487.

6. Rheologie von Kunststoffsschmelzen mit unterschiedlichem molekularem Aufbau, by H. M. Laun, Kautschuk+Gummi, Kunststoffe, 6.87, Dr. Alfred Huthig Veriag, Heidelberg

7. Moglichkeiten und Grenzen der (Viskositats-)Messung mit Rotations-viskosimeters, by Jint Nijman, lecture at the 102nd PTB-Seminar “Rotationsviskosimeters newtonscher ind nicht-newtonscher Flussigkeiten – Metrologie, Normung, Qualitatssicherung” – October, 1992, at the Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig, published as a HAAKE-Germany publication, 1992.

8. A general introduction to the theory of creep testing, by David Holland, published as a HAAKE-Germany publication, 1993.

9. A general introduction to the theory of forced oscillation, by David Holland, published as a HAAKE-Germany publication, 1993.

10. Experimental errors when using rotational rheometers, by W. Marquardt and J. Nijman, Rheology 93, June 1993, Vincentz Verlag, Hannover.

11. Introduction to normal stress, by J. Nijman, HAAKE-Germany publication, 1990.

12. Die Rolle der Konsistenz bei Lebensmitten, by B. Jacob, in die Emahrungsindustrie, 3/94.

13. Potential and limits for the rheological characterization of raw rubber polymers and their compounds, by G.Schramm, presented at a meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Las Vegas, Nevada, USA, May 29...June 1, 1990. P. 92

14. Testing the rheological characteristics of thermoplastic elastomers to provide guidlines for their application and their processibility,

by G. Schramm, Kautschuk+Gummi, Kunststoffe, vol. 43 (1990), No 12. P 1074–1082, Dr. Alfred Huthig Verlag, Heidelberg.

15. Rubber testing with the Defo-Elastometer, by G. Schramm, Kautschuk+Gummi, Kunststoffe, vol. 40 (1987), No 8/87, Dr. Alfred Huthig Verlag, Heidelberg.

16. Comparison of several rheometers using 3 PE-polymers to link their results to molecular structure and processibility. by G. Schramm. HAAKE-Germany publication, 1993.

17. Measuring blood viscosity with a rotational viscometer in line with the recommendation of the international committee for the standartization in haematology, by G. Schramm, HAAKE-Germany publication, 1992.

Дополнительный список литературы*

1. *Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И.* Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-химических характеристик материалов. М.: Машиностроение, 1968.

2. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с

3. *Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В.* Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.

4. *Малкин А. Я., Чалых А. Е.* Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979. 303 с.

5. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. 240 с.

6. *Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б.* Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983.

7. *Whorlow R. W.* Rheological Technics. Publ. Ellis Horwood, N. Y., 1992.

8. Rheology and Processing of Liquid Crystallin Polymers/Eds. D. Acierno, À. A. Collyer. Publ. Chapman and Hall, London, 1996.

9. *Carreau P. Y., De Kee D. C. R., Chhara R. P.* Rheology of Polymeric Systems. Publ. Hanser, Munich, 1997.

* По известным причинам отечественные монографии, посвященные реологии, были написаны довольно давио. Тем не менее наиболее интересиые из них не утратили своей ценности, поэтому редактор русского издания рекомендует их читателям. – *Прим. ред перевода.*

13. ПРИЛОЖЕНИЕ. ИНФОРМАЦИЯ О ПРИБОРАХ ФИРМЫ ХААКЕ

13.1. Ротационные реометры (вискозиметры)

Тип прибора	Особенности конструкции
А. Ротациоиные реометры с контролируемым напряжением (CS) *Типичные модели ХААКЕ* **RheoStress RS100:** фактически универсальный CS-реометр, предиазначениый для работы как в режиме контролируемой скорости сдвига (CR), так и в динамическом (OSC) режиме. **Ротовиско RT10:** универсальный CR-реометр, предназначеиный для работы как в режиме контролируемого напряжения сдвига (CS), так и в динамическом (OSC) режиме. Визуально оба прибора выглядят очень похоже и в них используются идентичные измерительные системы и термостатирующие блоки. RT10 снабжен специальиыми шариковыми подшипниками вместо воздушного (чувствительность по вращающему моменту/напряжеиию ниже в 100 раз, чем у RS100), и диапазои вращающего момеита у него выше на 60% (позволяет проводнть измерения жидкостей с более высокой вязкостью, чем RS100).	RS100 применяют в режиме контролируемого напряжения. Для создания напряжения сдвига в испытуемом образце применяют асинхронный электродвигатель со сверхнизкой инерцией. Вал двигателя RS100 снабжен воздушным подшипником, который обеспечивает почти полное отсутствие трения при передаче приложеиного напряжеиня на испытуемую жидкость. Полученная в результате этого деформация образца, помещенного в измерительную систему, регистрируется цифровым датчиком перемещения с разрешением 10^6 импульсов на один оборот вала. Такое разрешение дает возможность измерять даже самые малые величины предела текучести, а также крайне низкие деформации или скорости сдвига. RS100 и RT10 могут управляться компьютером с программируемым переходом между режимами CS и CR, а также с заданием колебательных напряжений и режима автоматической поддержки напряжения. Предусмотрена осевая юстировка ротора по отношению к наружному цилиндру или конуса по отношению к плоскости при подъеме в дистанционном или ручном режиме с переменной скоростью. При изменении температуры стабилизация величины измерительного зазора любой из измерительных систем осуществляется контролирующим микропроцессором. Современное программное обеспечение с программой "HAAKE Windows" гарантирует как проведение испытаний, так и расчет получаемых результатов.

Применение	Ограничения
RS100 – исключительно чувствительный и универсальный исследовательский прибор для изучения жидкостей со сложным реологическим пове-	Реометр RS100 сконструирован для исследования свойств твердых тел и жидкостей сложного реологического поведения в основном при очень низ-

дением, например неньютоиовских, вязкоупругнх, вязкопластичных и таких, у которых проявляется зависимость реологических характеристик от времени действия напряжения. Более 50 взаимозаменяемых измерительных систем (коаксиальные цилиндры, конус – плоскость, плоскость – плоскость, а также лопастные роторы) позволяют пользователю выбрать наилучшие условия измерений широкой гаммы образцов из разиых отраслей промышленности – таких как косметические, фармацевтические и пищевые материалы, краски, покрытия, адгезивы, полимеры, масла н даже расплавы стекла.

Технические характеристики

Угловое разрешенне .... $6\cdot10^{-6}$ рад
Мнннмальный крутящнн момент:
RS100................ .....$0{,}2\cdot10^{-6}$ Н м
Максимальный крутящнй момент:
RS100........................50 Н м
RT10...........................80 Н м
Мнннмальная скорость ротора:
CS...............................10^{-7} мин$^{-1}$
CR...............................10^{-1} мнн$^{-1}$
Максимальная скорость ротора.........................500 мин$^{-1}$
Объем образца...........От 0,5 до 50 мл
Интервал температур измерення:
стандартный.............–50...350 °С
обеспечиваемый по требованию.........–150...500 °С
Минимальная частота колебаний....................$2\cdot10^{-4}$ Гц
Максимальная частота колебаний.........................60 Гц

ких деформациях и скоростях сдвига, а также в динамическом режиме. Эти испытаиия позволяют понять молекулярную структуру как вязких, так и упругнх материалов в состоянии покоя или ее изменение под действием сдвига. RS100 обладает высокой чувствительностью для измерения деформаций при ползучести или при измерении иапряжений ииже предела текучести, и потому иа нем иельзя испытывать высоковязкие образцы при высоких сдвиговых нагрузках.

Переходя в режим CR, иа RS100 можно определять тиксотропию образцов путем оценки площади петли гистерезиса между верхней н нижней кривыми течения и представлять результаты в традиционном виде. При измерениях низковязких жидкостей (ниже 2 мПа·с) при высоких скоростях ротора может наблюдаться нарушенне ламинарного течения жидкости в измерительном зазоре (вихри Тэйлора и турбулентность), что вызывает серьезные ошибки при измерениях. Вязкость жидкостей, которые обычно проявляют ньютоновскнй характер течения, часто лучше измерять капиллярными вискозиметрами или вискозиметрами с падающим шаром.

Схемы типичных взаимозаменяемых измерительных систем (существует несколько размеров каждой из них) для RS100/RT10

1. Коаксиальные цилиндры DIN 53018 для жидкостей средней вязкости.

2. Коаксиальные цилиндры с двойным зазором DIN 54453 для низковязких жидкостей.

3. Коаксиальные цилиндры DIN 53019/ISO 3219 для жидкостей средней и высокой вязкости.

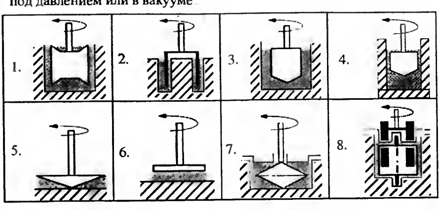
4. Измерительная система типа коаксиальных цилиндров (“high shear”) для измерения жидкостей при высоких скоростях сдвига.

5. Система конус–плоскость для измерения жидкостей со средней вязкоупругостью.

6. Система плоскость–плоскость для измерения жидкостей с высокой вязкоупругостью.

7. Измерительная система с двойным конусом для измерения и поверхностного натяжения сведено к минимуму.

8. Измерительная система для измерения вязкости жидкостей под давлением или в вакууме



Тип прибора	Особенности конструкции
В1. Реометр с контролируемой скоростью сдвига (CR) *Типичная модель ХААКЕ* **Ротовиско RV30** в сочетанни с измерительными снстемами M5 и M10 Предыдущие модели ХААКЕ: Ротовиско RV 1/2/3; Ротовиско RV100/12/10.	Ротовнско RV со встроенным последовательным портом RS232C предназначен для работы с IBM-совместнмымн компьютерамн. Современное программное обеспечение с программой “HAAKE Windows” предоставляет возможность выбора программ обычных испытаний н расчета результатов. RV30 представляет собой ротационный CR-реометр типа Серле. Скорость двигателя постоянного тока контролируется тахометром-генератором. Задают переменные скорости ротора (скорости сдвига), а полученные напряжения сдвига измеряют посредством смениых датчиков крутящего момента: измерительных блоков для диапазонов вращающего момента в 5 и 10 Н·см. При работе с RV30, чтобы удовлетворить требования к реологическим измерениям всевозможных жидкостей, можно применить около 50 стандартных взаимозаменяемых измерительных систем (коаксиальные цилиндры, конус – плоскость, плоскость – плоскость и лопастные роторы), высокий уровень модульности которых фирма ХААКЕ гарантирует уже примерно в течение 40 лет.

Применение	Ограничения
Ротовиска RV30 одинаково подходит как для рутинного контроля качества, так и для исследовательских и опытно-конструкторских работ. Модульный принцип очень многих из этих измерительных систем придает этому реометру универсальность при нзмерениях в широком диапазоне вязкостей, скоростей сдвига, давлений и температур. Его можно использовать для измерения вязкости ньютоновских жидкостей. Показаиа реальная техническая возможность его применения для характеристики иеньютоновского поведеиия жидкостей, предела текучести и тиксотропии широкой гаммы образцов, представляющих интерес для разных отраслей промышленности: косметических, фармацевтических и пищевых материалов, красок, покрытий, адгезивов, полимеров, масел и даже расплавов стекла. *Технические характеристики* Частота вращения ротора................. ..10^{-2}…10^{3} мин$^{-1}$ Скорость сдвнга.... ..$4{\cdot}10^{-3}$…$4{\cdot}10^{4}$ с$^{-1}$ Напряженне сдвнга.........0,2…$7{\cdot}10^{4}$ Па Вязкость...... ....5…10^{9} Па·с Объем образца... ....0,5…50 см^{3} Температура......... .....–50…1700 °С Термостатнрование осуществляется либо электрнческим нагревом, лнбо посредством внешнего циркуляцнонного термостата в пределах от –50 до 350 °С. Специальиая печь для испытаний расплавлениого стекла позволяет поддерживать температуру до 1700 °С.	RV30 ие дает информации об упругих характеристиках образцов В случае образцов, обладающих значительной вязкоупругостью, проведение измерений при высоких скоростях сдвига ограничеио эффектом Вайссенберга. Критическая скорость сдвига будет гораздо ниже, чем максимальная скорость сдвига, которая могла бы быть достигнута при измерении вязкости таких ньютоиовских жидкостей, как масла. Проблемы возникают и при нзмерении высоковязких образцов прн высоких напряжениях сдвига в течение длительиого промежутка времени нз-за сдвигового иагрева образца, которого нельзя избежать даже при "идеальном" термостатированни. При нзмерении низковязких жндкостей (ииже 5 мПа·с) прн высоких скоростях ротора может иаблюдаться иеламинарное течение жндкости в нзмерительном зазоре (внхри Тэйлора н турбулентиость), что вызывает серьезиые ошнбкн измерения Вязкость такнх жидкостей, которые обычио проявляют ньютоновский характер течения, часто лучше нзмерять в капиллярных вискознметрах или вискозиметрах с падающим шаром

Схемы типичных измерительных систем (существует несколько размеров каждой из них), которые могут устанавливаться на вискозиметры модели Ротовиско (те же измерительные системы могут быть использованы и для вискотестеров)

1. Коаксиальные цилиндры NV с двойным зазором DIN 54453 для низковязких жидкостей.

2. Коаксиальные цилиндры MV DIN 53018 для жидкостей средней вязкости.

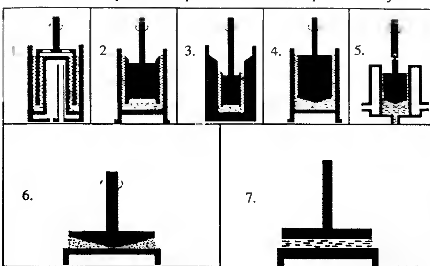
3. Коаксиальные цилиндры SV DIN 53018 для высоковязких жидкостей.

4. Коаксиальные цилиндры MV DIN 53019 для жидкостей средней вязкости.

5. Коаксиальные цилиндры HS для измерений при высоком напряжении сдвига суспензий средней вязкости, таких как краски или адгезивы.

6. Конус–плоскость для измерений при высоких сдвиговых напряжениях.

7. Система плоскость–плоскость применяется в основном для высоковязких образцов и образцов с заметным пределом текучести



Тнп прнбора	Особенности конструкцнн
В2. Ротациониый вискозиметр с контролируемой скоростью сдвига (CR) *Типичная модель ХААКЕ* **Вискотестер VT550.** Предыдущие модели ХААКЕ: Вискотестер VT500 и VT501, виешие похожие, но с меньшими техническими возможностями; Вискотестер VT180/VT24.	Вискозиметр, контролируемый микропроцессором, с шаговым двнгателем и датчиком вращающего момента с очень жесткой торсноииой балкой (отклонение 0—1°) и нндуктивным преобразователем крутящего момента в злектрический сигнал. В память 16-битового процессора загружены значения всех коэффициентов 44 измерительных систем, 16 фиксированиых скоростей ротора и 10 программ проведеиия измерений, которые могут быть вызваны в любое время для проведеиия рутииных испытаний материалов. Измерениые значения η, $\dot{\gamma}$, n и T могут быть выведены иа ЖК-дисплей или же сразу переданы на принтер через порт RS232.

Вискотестер непосредственно соединяется с IBM-совместимым компьютером, что дает возможность программировать процедуру измерений, которая затем проводится в полностью автоматическом режиме. Результаты измерений автоматически запоминаются, рассчитываются и выдаются в табличной или графической форме. Стандартная процедура позволяет получать кривые течения и вязкости с 10 точками, которые, как "отпечаток пальца", отражают реологическое поведение очень широкого круга жидкостей.

Вискозиметр VT550 очень компактен и обладает малым весом: его можно держать в руках, в то время как ротор погружен непосредственно в открытую тару с испытуемым материалом или в сосуд с образцом.

В случае применения в лаборатории VT550 может быть закреплен на штативе, и его измерительную систему можно термостатировать.

Применение	Ограничения
VT550 сконструирован главным образом для рутинных испытаний с целью контроля качества ньютоновских и особенно неньютоновских жидкостей как с низкой, так и с высокой вязкостью, таких как косметические, фармацевтические, пищевые продукты, краски, покрытия, адгезивы, полимеры и масла разного сорта. Если погружной ротор опущен в жидкость, находящуюся в открытом сосуде, значение вязкости в мПа·с или в Па·с выдается на ЖК-дисплее. Возможно измерение истинной температуры образца с помощью температурного датчика Pt100. Для измерения предела текучести VT550 может работать в режиме контролируемой деформации (CD), измеряя крутящий момент в зависимости от времени, используя, например, лопастной ротор, который вставлен в банку с йогуртом и вращается с очень малой постоянной скоростью.	Испытания жидкостей с вязкостью менее 3 мПа·с при максимальной скорости ротора могут привести к возникновению вихрей Тэйлора и турбулентности и, как следствие, к ошибочным результатам измерения вязкости. Вискотестер VT550 не дает информации об упругих характеристиках образца. В ходе одного испытания кривые течения и вязкости строятся максимум по 10 экспериментальным точкам Компьютерная программа позволяет сочетать 10 серий и 10 фиксированных скоростей ротора и строить кривые течения и вязкости по 100 экспериментальным точкам. Это почти так же хорошо, как в случае вискозиметров Ротовиско, нв которых можно получить непрерывные кривые.

Кроме того, с помощью VT550 можно оценить тиксотропию по величине петли гистерезиса между верхней и нижней кривыми течения. Согласно программе, при достижении заданного верхнего уровня скорости сдвига вращение ротора продолжается в течение периода времени, достаточного для того, чтобы образец достиг состояния золя.

Технические характеристики

Скорость ротора (10 серий по 10 фиксированных скоростей)..................0,5…800 об$^{-1}$
Скорость сдвига... ....0,6…32000 с$^{-1}$
Напряжение сдвига...............1…5 Па
Вязкость.........................1…10^9 Па·с
Крутящий момент:
при скорости 0,01..............3 Н·см
..........................0,5…400 об$^{-1}$
при скорости <2 Н·см
..........................400…500 об$^{-1}$
Объем образца..................0,5…50 см^3
Температура..................–50…250 °С

Схемы типичных измерительных систем, которыми укомплектованы некоторые модели, с варьируемыми размерами, взаимозаменяемые для всех моделей Вискотестер и Ротовиско, выпущенных в течение последних 30 лет

1. Коаксиальные цилиндры NV с двойным зазором DIN 54453 для низковязких жидкостей.

2. Коаксиальные цилиндры MV DIN 53018 для жидкостей средней вязкости.

3. Коаксиальные цилиндры SV DIN 53018 для высоковязких жидкостей.

4. Коаксиальные цилиндры MV DIN – DIN 53019/ISO 3219 для жидкостей средней вязкости.

5. Коаксиальные цилиндры HS для измерений при высоком напряжении сдвига суспензий средней вязкости, таких как краски или адгезивы.

6. Конус–плоскость для испытаний при высокой скорости сдвига.

7. Плоскость–плоскость для образцов с высоким пределом текучести.

Схемы – см. для приборов типа В1.

13.2. Капиллярные вискозиметры

13.2.1. Вискозиметры для определения абсолютной вязкости

Тип прибора	Особенности конструкции	Применение	Ограничения
C1. Капиллярные вискозиметры с переменным давлением, снабженные набором капилляров *Типичная модель ХААКЕ* Реометр крутящего момента, например **Реокорд – модели 90 и 9000** вместе с **RHEOMEX** (с датчиком на валу одно- или двухшнекового экструдера) и с **капиллярами круглого или прямоугольного (щелевидного поперечного сечения**.	**Цилиндрические капилляры:** диаметр D – 1 2 мм; длина L – 10...40 D. Перепад давления ΔP, пропорциональный напряжению сдвига τ вдоль цилиндрического капилляра, измеренный как разность между давлением в области входа в капилляр и давлением окружающей среды на выходе Скорость течения Q, пропорциональная скорости сдвига, задается насосом или измеряется по массе экструдата за единицу времени. **Плоские капилляры:** ширина – не менее 10 мм; толщина – от 1 до 2 мм, длина – очень высокая, по крайней мере от 40 до 100 мм между датчиками давления. Перепад давления измеряют между двумя точками/отверстиями в капилляре, расположенными достаточно далеко от входа и выхода, чтобы исключить входовые эффекты. Обычно капилляры соединяют с лабораторными экструдерами, в которых быстро плавят и гомогенизируют полимеры. В этих экструдерах создается давление для непрерывной подачи расплава через капилляр с различной скоростью.	Перекрывают широкий диапазон напряжений и скоростей сдвига. •Подходит для реологических измерений **как ньютоновских, так и неньютоновских жидкостей**, т. е. большинства расплавов полимеров. Выдает абсолютные величины вязкости. Процедура измерений может быть полностью автоматизирована в заданном интервале скоростей сдвига. Результаты измерений запоминаются, рассчитываются и выдаются в графическом виде как кривые вязкости и течения, определяющие характер течения и молекулярную структуру расплава полимера. *Технические характеристики* Диапазон вязкости ....10^2...10^6 Па·с Диапазон скоростей сдвига...10...10^4 $с^{-1}$ Количество образца..........500...1000 г Разбухание шнура экструдата, выходящего из круглого капилляра, дает сигнал, величина которого пропорциональна зависящей от скорости сдвига упругости расплава. При испытании вязкоупругих расплавов увеличение скорости сдвига выше критического уровня $\dot{\gamma}_{crit}$ может привести к разрушению расплава, а именно — к появлению шероховатой поверхности экструдата. Операторы должны определить γ_{crit} и выбрать такие условия испытаний, при которых эта величина скорости сдвига не превышается.	Не подходит для жидкостей с очень низкой вязкостью. Не позволяет измерять предел текучести и характеристики тиксотропных структур. При низкой скорости сдвига сигналы, характеризующие напряжение сдвига τ и скорость течения Q, часто бывают крайне слабыми, отчего результаты измерения вязкости могут потерять смысл. С помощью капиллярной вискозиметрии как таковой измеряют **именно вязкость**, а не упругость. Результаты измерений упругости, полученные по разбуханию струи, весьма относительны, так как разбухание струи расплава контролируется спустя секунды после ее выхода из канала и расплав еще не успевает полностью восстановиться. Датчики давления, вмонтированные в реометр, должны выдерживать максимальное ожидаемое давление в капилляре. Разность давлений, с которой сталкиваются при контроле качества ряда образцов аналогичных расплавов, может оказаться в пределах допустимого отклонения показаний этих датчиков, что затрудняет четкую дифференциацию этих образцов. Если результаты измерений вязкости конкретного образца, полученные на капиллярном вискозиметре и на других реометрах, сравнивают между собой, необходимо вводить поправки Вайссенберга–Рабиновича и Бэгли.
C2. Гравитационный капиллярный вискозиметр *Типичные модели* **Вискозиметры Уббелоде и Кэннона–Фенске**	Диаметр капилляра D = 0,5...5 мм Длина L определяется умножением на D. Отношение L/D должно быть более 50:1, чтобы свести к минимуму влияние концевых эффектов Кинематическую вязкость определяют, измеряя период времени Δt, необходимый для истечения определенного объема жидкости через капилляр. Величину Δt можно измерить секундомером или автоматически посредством оптического датчика, отслеживающего перемещение уровня жидкости между двумя метками.	•Подходит **только для измерений ньютоновских жидкостей.** *Технические характеристики* Диапазон вязкости........0,5...10^4 мПа·с Объем образца.......... ......5...20 $см^3$ Диапазон температур..........До 150 °C Выдает абсолютные значения кинематической вязкости с очень высокой точностью. Для пересчета этих результатов в соответствующие значения динамической вязкости необходимо знать плотность ρ жидкости при температуре измерения.	При течении через капилляр неньютоновской жидкости скорости сдвига нелинейно снижаются от стенки капилляра к его центру. В процессе измерения уровень жидкости снижается, и это приводит к изменению напряжения сдвига во времени. Поскольку скорости сдвига в поперечном сечении капилляра нельзя точно определить, а скорости и напряжения сдвига изменяются во времени, гравитационные капиллярные вискозиметры **непригодны для измерения неньютоновских жидкостей**, особенно таких, которые обладают тиксотропной структурой и пределом текучести.

13.2.2. Вискозиметры для определения относительной вязкости

Тип прибора	Особенности конструкции
С3. Измерители индекса расплава Применяют, согласно ASTM, BS, DIN или другим национальным стандартам, для измерения расплавов полимеров.	Измерители индекса расплава представляют собой вертикально расположенную обогреваемую емкость с плотно вставленным в нее плунжером. В сосуд вставляют сопла различных диаметров. По международному стандарту капилляр имеет следующие размеры: Длина *L* ....8 мм Диаметр...............*D*2,095 мм *L/D*.........................4 Обычно гранулированный образец полимера вводят холодным в нагретую камеру, в которой он плавится за счет теплопередачи от стенок. Вес плунжера и температура измерений могут меняться. "Индекс расплава" определяет количество экструдата в граммах, которое выходит в течение 10 мин при данных нагрузке и температуре
С4. Вискозиметры с отверстием *Типичные модели* **Воронки Форда или DIN, Энглера и Сэйболта–Редвуда.**	Вискозиметр представляет собой широкий резервуар типа воронки и "капилляра", уменьшенного до соотношения *L/D* менее 10/1 или до простого отверстия. Время, необходимое для истечения жидкости, наполняющей воронку до верхнего края, через "капилляр", измеряют с помощью секундомера. Вискозиметр Энглера: время истечения любой жидкости сравнивают с временем истечения воды.

Применение	Ограничения
•Относительная классификация **полимеров**, которые легко переходят в гомогенные расплавы без сколько-нибудь заметного содержания пузырьков воздуха. Эти полимеры должны быть достаточно термостабильны, чтобы за период плавления (примерно 10 мин) не произошло ни понижения вязкости в результате деструкции, ни ее повышения в результате сшивания. *Технические характеристики* Количество образца.........20...100 г Диапазон температур...........До 350°С Вес плунжера.......3,25; 21,6; 50; 216 Н	Значительные эффекты на входе и выходе сильно влияют на полученные результаты измерений относительной вязкости. Нет никакого смысла пытаться прибегать к коррекции для того, чтобы пересчитать результаты измерений в абсолютные данные. В измерителях индекса расплава значения напряжения и скорости сдвига (≈1 c^{-1}) очень близки к нижней границе этих величин при переработке полимеров на типичном промышленном оборудовании. Поэтому сопоставлять результаты таких измерений с технологическими характеристиками расплавов полимеров некорректно. Сегодня использование измерителей индекса расплава ограничено в основном испытаниями расплавов полиолефинов Измеряют связанные с вязкостью "входовые эффекты", а не фактические величины вязкости.
•Относительная классификация **ньютоновских жидкостей** Пересчет результатов измерений в единицы абсолютной вязкости (мПа с) невозможен. *Технические характеристики* Объем образца:.............50...100 $см^3$ Средств для обеспечения определенной температуры измерений не предусмотрено. Если измерения проводят при комнатной температуре, ее значение должно быть дополнительно зафиксировано. Измеренное время истечения конкретной жидкости при изменении комнатной температуры может быть скорректировано при наличии соответствующих таблиц зависимости времени истечения от температуры	Непригодны для измерения неньютоновских жидкостей, особенно таких, которые обладают тиксотропной структурой и пределом текучести. Сегодня вискозиметры с отверстием представляют исключительно исторический интерес. Они не пригодны для измерений вязкости ни ньютоновских, ни неньютоновских жидкостей. Одна дешевизна не может быть достаточным аргументом при решении технологически важных вопросов.

13.3. Вискозиметры с падающим и вытягивающимся шаром

Тип прибора	Особенности конструкции
D1. Вискозиметр с падающим шаром *Типичные модели ХААКЕ* а) **Вискозиметр Гепплера с падающим шаром.** Он соответствует стандарту DIN 53015:	Вязкость жидкости измеряют, определяя время прохождения шара между двумя метками в трубке, заполненной образцом. Этот вискозиметр может быть приспособлен для измерения жидкостей различной вязкости путем изменения диаметра шара и/или его плотности.
б) микровискозиметр с падающим шаром **(микровискозиметр)**	Микровискозиметр представляет собой особый вариант вискозиметра с падающим шаром. В нем используют медицинские шприцы с объемом образца жидкости менее 0,5 $см^3$ и стальные позолоченные шары, которые автоматически поднимаются вращающимся магнитом. Каждый цикл измерений проходит за 15 с. Для каждого конкретного образца можно провести неограниченное количество циклов до тех пор, пока установившееся постоянное время падения шара не покажет, что такой параметр измерения, как температура образца, не стал стабильным.

D2. Вискозиметр с вытягивающимся шаром	
Типичная модель ХААКЕ **Viscobalance**	В этом приборе использовано коромысло весов. На правой стороне коромысла подвешена чаша, на которую могут быть поставлены различные гири. К другой стороне коромысла присоединена подвеска с шаром (тонкий стержень с шаром на конце). Шар погружен в высоковязкий образец, находящийся в трубке. Эта трубка может быть окружена термостатирующей рубашкой, соединенной с циркуляционным термостатом и нагретой до 350°C. Нагрузка на одной стороне коромысла весов заставляет подниматься подвеску с шаром вверх сквозь образец испытуемой жидкости. Измеренный интервал времени поднятия подвески с шаром и снижения чаши с гирей данного веса может быть преобразован в сигнал, связанный с вязкостью

Применение	Ограничения
•Точно измеряет вязкость **жидкостей с малой и средней вязкостью**, а также **прозрачных ньютоновских жидкостей.** *Технические характеристики* Диапазон вязкости η.......0,5...10^5 Па·с Объем образца: вискозиметр Гепплера с падающим шаром (в зависимости от размера шара).........................~100 см^3 микровискозиметр........0,3...0,5 см^3 Диапазон температур..............5...60°C Термостатирование образца с помощью циркуляционного термостата.	Не должен применяться ни для каких других жидкостей, кроме ньютоновских. Не годится для непрозрачных и высоковязких жидкостей.
•Подходит для **ньютоновских жидкостей** (даже непрозрачных) и **высоковязких жидкостей**, таких как масла, битум или гудрон. *Технические характеристики* Диапазон вязкости η.......0,5...10^5 Па·с Диапазон температур........–20...120°C модель VWB 301...........До 300°C Объем образца.......................~100 см^3 Эта специальная высокотемпературная модель Viscobalance сертифицирована по стандарту DIN для измерения вязкости битумов	В случае неньютоновских жидкостей Viscobalance можно использовать только для получения относительных величин Измерения, включая очистку прибора, очень трудоемки. Сегодня Viscobalance чаще всего заменяют на современные ротационные реометры с измерительной системой конус–плоскость, с меньшим объемом образца, более быстрым нагревом до температуры измерений и возможностью получить информацию о неньютоновском характере течения таких образцов, как смеси битумов с полимерами.

13.4. Типичные реометры и вискозиметры фирмы ХААКЕ

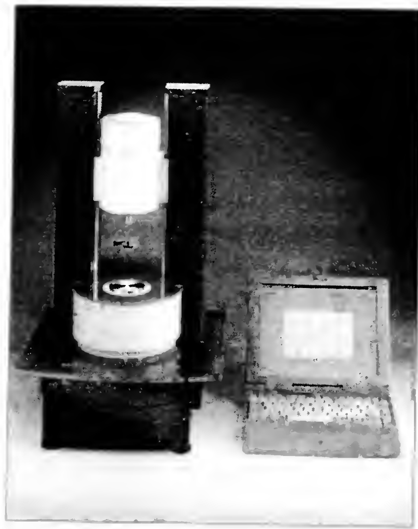
ХААКЕ Реостресс® RS150 и RS300 (рис. 159)



Ротационные CS-реометры с CR- и динамическим (OSC) режимами измерений

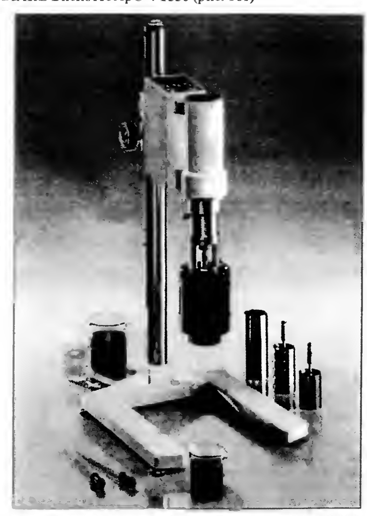
Реометры для исследовательских работ, используемые для получения полной характеристики вязкоупругих жидкостей в режиме установившегося сдвигового течения и динамических измерений. В конструкции специально предусмотрен воздушный подшипник на оси ротора для проведения измерений при экстремально низких напряжениях, скоростях сдвига и деформациях. Широкий выбор взаимозаменяемых измерительных систем позволяет легко подобрать параметры измерений, необходимые при измерении большого числа образцов с разнообразным реологическим поведением.

ХААКЕ Ротационные реометры серии 1 (рис. 160)



Реометры для исследовательских работ, контроля качества и определения характеристик вязкоупругих жидкостей. Позволяет проводить испытания образцов на ползучесть и восстановление, определять границу текучести. Множество взаимозаменяемых измерительных систем позволяет легко подобрать параметры измерений, требующиеся при измерении большого числа образцов с разнообразным реологическим поведением

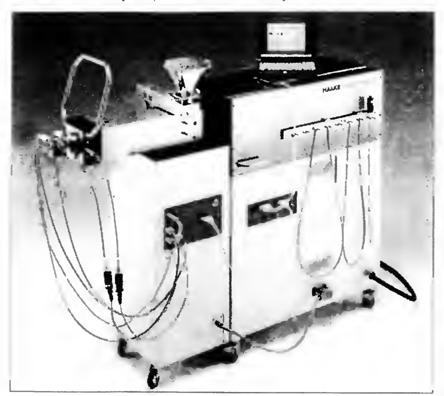
ХААКЕ Вискотестер® VT550 (рис. 161)



Здесь представлен на лабораторном штативе.

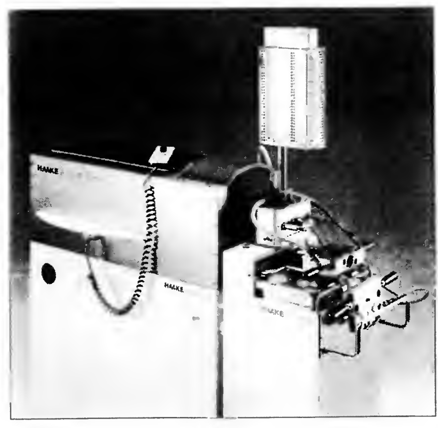
Ротационный вискозиметр, управляемый микропроцессором, предназначен для контроля качества и работает в режимах CS и CD На ЖК-дисплей выводятся значения напряжения сдвига (Па), скорости сдвига (c^{-1}), частоты вращения ротора ($мин^{-1}$), вязкости (мПа·с) и температуры образца (°С). VT550 представляет данные в цифровом виде, которые можно передать непосредственно в компьютер и на принтер.

ХААКЕ Реокорд® (система Полилаб) (рис. 162)



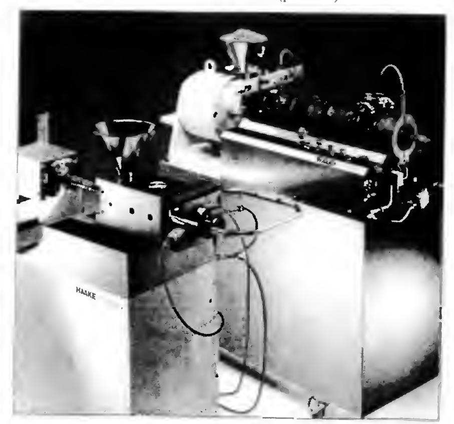
Реометр крутящего момента (здесь представлен с измерительным блоком на валу экструдера) сконструирован для перемешивания, плавления и измерения вязкости образцов термопластичных или термореактивных полимеров, пищевых материалов или керамических композиций. Результаты измерений, полученные на миниатюрных (по сравнению с промышленными) смесителях и экструдерах, содержат реологическую информацию, относящуюся к технологичности продукции, ее способности к переработке

ХААКЕ Реомикс (система Полилаб) (рис. 163)



Один из нескольких взаимозаменяемых блоков лабораторного размера для перемешивания и измерения, используемых с реометром крутящего момента Реокорд. Предназначен для перемешивания, плавления и измерения реологических характеристик пищевых материалов и керамических композиций. Предусмотрен электрообогрев для измерений при температурах до 400°C. Смена роторов, различающихся по конструкции, позволяет моделировать условия переработки материалов в промышленных смесителях.

ХААКЕ Реомекс (система Полилаб) (рис. 164)



Двухшнековый лабораторный экструдер (представленный на рисунке совместно с Реокордом)

Такой комплект лабораторного экструдера применяют для оптического контроля полимерных композиций – контроля прозрачности, блеска, цвета, оптических дефектов ("рыбий глаз" и др.) и т. д. Этот или другие экструдеры с одним шнеком могут непрерывно подавать однородный расплав полимера в круглый или прямоугольный капилляр реометра. Капилляры снабжены одним или несколькими датчиками давления для измерения перепада давления вдоль капилляра, связанного с напряжением сдвига. Скорость течения расплава, связанная со скоростью сдвига, задается насосом, который контролируется компьютером, или программируемым изменением частоты вращения шнека. Полученная в результате скорость течения расплава может быть определена взвешиванием на компьютеризованных весах количества экструдата, полученного за определенный период времени. Данные по давлению и скорости течения, преобразованные в значения напряжения и скорости сдвига, позволяют оценить вязкость расплава полимера в абсолютных единицах вязкости.

ХААКЕ Реокорд® (система Полидрайв) (рис. 165)



Реометры крутящего момента с измерительным блоком экструдера и смесителя. Оба прибора могут быть использованы как для контроля качества, так и для подготовки проб и производства небольших партий продукта. Установка параметров измерений и параметров процесса производится посредством программного обеспечения.

ХААКЕ Вискозиметр Гепплера с падающим шаром (рис. 166)



Это был первый вискозиметр в истории фирмы ХААКЕ. Его применяли в течение 60 лет. С его помощью можно с высокой точностью измерять вязкость прозрачных ньютоновских жидкостей. Он сертифицирован на соответствие стандарту DIN 53015 и стандартов некоторых других стран. Термостатирование осуществляется внешним циркуляционным термостатом.

ХААКЕ Микровискозиметр (рис. 167)



В качестве трубки для падающего шара используют взаимозаменяемые медицинские шприцы, в которых объем образца составляет не более 0,5 $см^3$. Время падения шара измеряется автоматически посредством оптического датчика с представлением результата в цифровом виде на ЖК-дисплее. Стальной позолоченный шар ав-

томатически поднимается вращающимся магнитом Цикл измерения – 30 с. Этот микровискозиметр обладает высокой точностью при испытании низковязких прозрачных ньютоновских жидкостей. Особенно пригоден для таких образцов, как плазма крови, количество которой всегда крайне ограниченно.

13.5. Пример постепенного изменения условий измерений в ротационном реометре для повышения достоверности и точности результатов

Даже опытные операторы при проведении первого реологического измерения неизвестного образца выбирают более или менее случайный комплект оборудования (реометр и измерительную систему) и режим испытания (умеренный диапазон скорости сдвига и температуру измерений). Результаты первого испытания используются для уточнения этих параметров в последующих измерениях.

Результат первого измерения может быть представлен в виде кривых течения и вязкости (рис. 168).

Теперь оператор должен понять, в каком направлении следует улучшать условия измерений.

А. Дальнейшее повышение скорости сдвига может дать дополнительную информацию об образце, вязкость которого сильно снижается при увеличении этого параметра, как это бывает в технологии нанесения покрытий

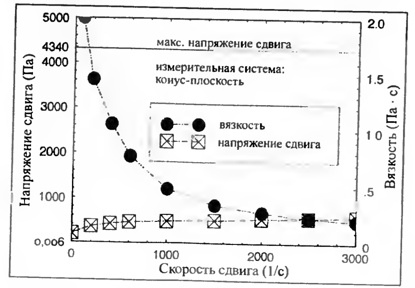


Рис. 168. Кривые течения и вязкости дисперсии

Б. Особый интерес может вызвать измерение предела текучести образца, чтобы удостовериться в том, что в дисперсиях не будет происходить седиментации частиц. Эти измерения требуют очень низких скоростей сдвига и достаточной чувствительности (низкого уровня "шума") в измеряемом диапазоне напряжения сдвига

Предполагая, что оператор имеет в своем распоряжении все типы реометров/вискозиметров ХААКЕ, полезно посмотреть, насколько различаются технические характеристики этих приборов:

Характеристики	VT550	RV30	RT10	RS100
Режим измерений	CR–CD	CR	CR–CS	CS–CR
Скорость ротора (максимум/минимум), мин$^{-1}$	800/0,5	1000/0,01	1000/0,1	500/0,0001
Отношение скоростей ротора	16000:1	100000:1	10000:1	5000000:1
Напряжение сдвига (максимум/минимум), мН·м	30/0,01	100/0,1	80/0,01	50/0,00005
Отношение напряжений сдвига	3000:1	1000:1	8000:1	1000000:1
Интервал температур, °С:				
без термостатирования – погружные измерительные системы	5–95	5–95	–	–
термостатирование при помощи циркуляционного термостата:				
конус–плоскость	–30–200	–30–200	–50–350	–50–350
коаксиальные цилиндры	–30–100	–30–100	–50–200	–50–200
электрический нагрев	–	–	–150–500	–150–500

Из этой таблицы следуют выводы:

1) Вискотестер имеет самое малое, а Реостресс RS100 – самое большое отношение скоростей ротора; эти отношения коррелируют с диапазонами скоростей сдвига указанных вискозиметров/реометров;

2) Ротовиско RV30 имеет самое малое, а Реостресс RS100 – самое большое отношение напряжений сдвига, но RV30 обладает самым высоким крутящим моментом;

3) циркуляционные термостаты с холодильником и соответствующим теплоносителем позволяют проводить измерения от –150 до 350 °С; измерения при очень высоких температурах вплоть до 500°С требуют специального оборудования с электрическим нагревом, которое имеется в наличии только для Ротовиско RT10 или Реостресс RS100.

Помимо основных диапазонов скоростей и крутящих моментов, которыми обладают ротационные реометры/вискозиметры, операторы могут выбрать наиболее подходящие измерительные системы из имеющихся в наличии. С реологической точки зрения они оха-

рактеризованы коэффициентами напряжения сдвига A и скорости сдвига M. Соответствующие диапазоны напряжения сдвига оператор выберет так, как они задаются комбинацией технических характеристик реометра и конкретной измерительной системы:

$$\tau_{мин/макс} = Md_{мин/макс}A;$$
$$\dot{\gamma}_{мин/макс} = \Omega_{мин/макс}M$$

В качестве примера взят реометр Реострест RS100 в сочетании с тремя измерительными системами (коаксиальными цилиндрами), чтобы продемонстрировать влияние коэффициентов A и M на диапазоны напряжений и скоростей сдвига. Значения этих коэффициентов приведены в рабочей инструкции к реометру в перечне всех имеющихся в наличии измерительных систем (другими производителями эти коэффициенты могут обозначаться иначе):

Измерительные системы	Обозначение системы	Диаметр ротора D_i, мм	A, Па/(Н·м)	M, $с^{-1}/(рад \cdot с^{-1})$
Коаксиальные цилиндры	Z10DIN	10	385800	12,29
	Z20DIN	20	48230	12,29
	Z40DIN	40	6030	12,29
Цилиндр с двойным зазором	DG40	$D_a = 40$	3997	13,33
Конус–плоскость	C20/1°	20	477500	57,3
	C35/1°	35	890900	57,3
	C60/1°	60	17680	57,3
	C20/4°	20	477500	14,32
	C35/4	35	9090	14,32
	C35/4°	60	17680	14,32
Коаксиальные цилиндры HS25 для измерений при высоких величинах скорости сдвига		10,075	88090	440,5

Размер зазора в измерительной системе Z40DIN составляет 1,7 мм, а в узле HS – 0,025 мм. Чем больше величины коэффициентов A и M, тем шире диапазоны скоростей и напряжений сдвига. Одна лишь смена вышеуказанных измерительных систем позволяет оператору расширить диапазон скоростей сдвига примерно в 35, а напряжения сдвига – примерно в 120 раз. Это позволяет удовлетворить разнообразным требованиям при измерениях вязкости таких жидкостей, как кровь и плазма, йогурт, расплавы адгезивов и даже битума при низких температурах. Все же этот реометр вместе со всеми его измерительными системами может перекрыть только часть диапазона скоростей сдвига, необходимого для проведения исследовательских работ, который может составить 10 десятичных порядков (см. разд. 5).

Пределы диапазона крутящего момента M_d реометра Реострест RS100 составляют:

$$M_{d_{мин}} = 1 \text{ мкН·м} = 10^{-6} \text{ Н·м};$$
$$M_{d_{макс}} = 5 \cdot 10^5 \text{ мкН·м} = 0{,}05 \text{ Н·м}.$$

Пределы скорости ротора RS100 составляют:

$$N_{мин} = 10^{-2} \text{ мин}^{-1} \Rightarrow \Omega_{мин} = 2\pi \cdot 10^{-2}/60 = 0{,}01047 \text{ рад/с};$$
$$N_{макс} = 500 \text{ мин}^{-1} \Rightarrow \Omega_{макс} = 2\pi \cdot 500/60 = 52{,}36 \text{ рад/с}.$$

Теоретически минимальная скорость ротора может быть равна даже $N_{мин} = 10^{-4}$ мин$^{-1}$, что соответствует полному обороту ротора примерно за 7 дней. но это явно не очень практичные условия измерений.

Результаты первоначального измерения дисперсии представлены на рис. 168. На реометре RS100 при максимальной скорости ротора и с измерительной системой конус–плоскость C35/1° можно получить максимальную скорость сдвига $\dot{\gamma} = 3000$ с$^{-1}$. Такой образец обычно характеризуется пределом текучести, но на рис. 168 эта область составляет только 5% полной шкалы напряжения сдвига.

На рис. 169 продемонстрированы возможности трех измерительных систем (коаксиальных цилиндров Z10DIN, Z20DIN и Z40DIN), конструкция которых соответствует DIN/ISO. Эти системы имеют одинаковую форму, но различаются диаметром ротора D_i. Соотношения радиусов R_a/R_i и коэффициенты M у них идентичны, и это означает, что они работают в одном и том же диапазоне скоростей сдвига. Измерительная система Z40DIN самая большая из этих трех систем, т. е. у нее наименьший коэффициент M и самый малый, наиболее чувствительный, диапазон напряжений сдвига $\tau = 0 \div 301$ Па, что составляет, например, только 1,6% от соответствующего диапазона измерительной системы Z10DIN.

Диапазоны напряжений и скоростей сдвига для этих измерительных систем составляют:

Параметры	Z10DIN	Z20DIN	Z40DIN
$\tau_{мин}$, Па	0,39	0,048	0,006
$\tau_{макс}$, Па	$19{,}3 \cdot 10^3$	$2{,}4 \cdot 10^3$	$3{,}1 \cdot 10^3$
$\dot{\gamma}_{мин}$, с$^{-1}$	0,01	0,01	0,01
$\dot{\gamma}_{макс}$, с$^{-1}$	644	644	644
$\eta_{мин}$, Па·с	30	3,8	0,47
$\eta_{макс}$, Па·с	$1{,}9 \cdot 10^6$	$2{,}44 \cdot 10^5$	$3{,}01 \cdot 10^3$

Используя измерительную систему Z40DIN (см. рис. 169), мы видим, что для испытуемой дисперсии полный диапазон напряжений сдвига уже достигнут при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 74{,}1$ с$^{-1}$. Хотя предел текучести $\tau_0 = 200$ Па, это составляет всего лишь 2/3 от диапазона

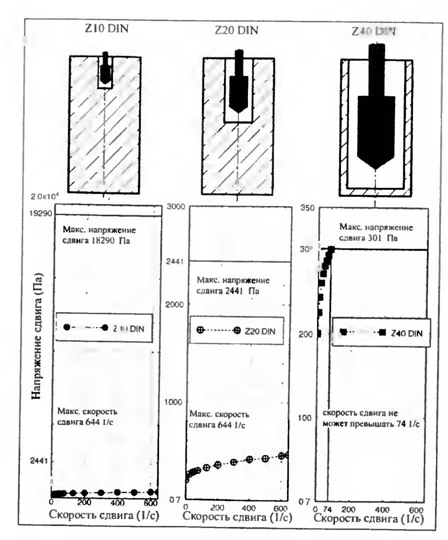


Рис. 169. Сравнение кривых течения, полученных в трех геометрически подобных измерительных системах: Z10DIN, Z20DIN и Z40DIN

шкалы напряжения сдвига системы Z40DIN, в то же время диапазон скоростей сдвига ограничен верхним значением напряжения сдвига. С измерительной системой Z20DIN можно достичь максимальной скорости сдвига, но теперь предел текучести составляет всего лишь около 10% от диапазона напряжений сдвига этой измерительной системы. Пытаясь оптимизировать измерение предела текучести,

применили измерительную систему Z10DIN, но ее диапазон напряжений сдвига оказался еще менее пригодным для этой дисперсии. Если бы оператор задался целью достичь чрезвычайно высокого значения скорости сдвига, он мог бы вместо измерительной системы Z40DIN выбрать систему HS, у которой максимальная скорость сдвига более 20000 c^{-1}.

Из рис. 169 видно, насколько различаются кривые течения, полученные в этих измерительных системах, из-за изменяющихся пределов измерений. Оператор, которому необходима реологическая интерпретация результатов для оценки поведения образцов при их переработке или применении, должен выбрать из имеющихся в наличии измерительных систем наиболее подходящие по диапазонам скоростей и напряжений сдвига. В продаже имеется значительное количество разных измерительных систем, и всегда можно подобрать самые подходящие из них для широкой гаммы материалов, процесс переработки которых проходит в широком интервале скоростей сдвига и температур. Кроме того, следует учесть размер частиц наполнителей, вопросы, связанные с быстрым или медленным разрушением или восстановлением тиксотропных структур, седиментацией частиц и сдвиговым нагревом. При выборе измерительных систем всегда следует стремиться к оптимальному компромиссу.

Рассмотренный выше пример изменения параметров касался только измерения вязкости. Для реологического анализа вязкоупругих образцов, при котором требуется получить сочетание вязких и упругих характеристик, необходимо разбить процесс измерений таким же образом на ряд стадий. Хотя эти измерения необходимо проводить как можно дольше в пределах области линейной вязкоупругости (именно в соответствии с этим выбирают измерительные системы и скорости сдвига), необходимо иметь в виду, что большинство промышленных процессов могут выходить за пределы области линейной вязкоупругости. Тогда стоит выбрать такие параметры измерений, чтобы выйти за эти пределы и использовать корреляцию полученных реологических данных с эксплуатационными качествами жидкостей.

13.6. Примеры типичных подлинных реограмм, полученных на реометре RS100 в CS-режиме

На реометре Реострес RS100 с измерительной системой плоскость–плоскость (радиус плоскости 10 мм, размер зазора между плоскостями 2 мм) при температуре 40°C испытали два образца типографской краски.

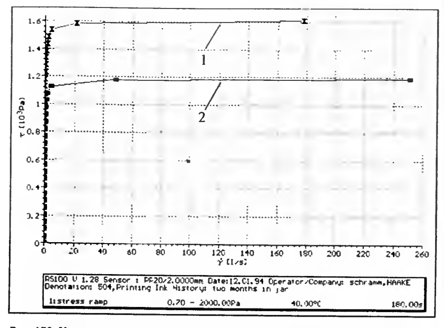


Рис. 170. Кривые течения двух типографских красок, обладающих явно выраженными пределами текучести:
1 – краска 504; *2* – краска 505

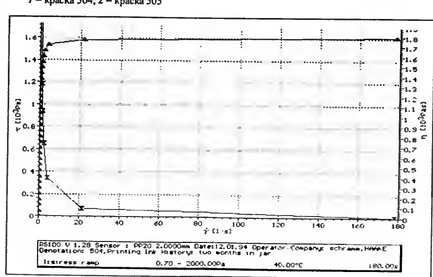


Рис. 171. Кривые течения и вязкости типографской краски 504

Кривые течения, приведенные на рис. 170, показывают, что краска 504 обладает более высоким пределом текучести, чем краска 505 Как только предел текучести пройден, ротор начинает вращаться. Из-за высокой тиксотропности этих красок их вязкость быстро снижается, вращение ротора ускоряется и почти мгновенно, без какого-либо значительного возрастания напряжения сдвига, достигает максимальной скорости 500 мин$^{-1}$.

Кривая течения типографской краски 504 (приведенная выше на рис. 170) дополнена кривой вязкости (рис. 171). Вязкость этой краски в области предела текучести близка к бесконечности, но с увеличением скорости сдвига до 180 с$^{-1}$ падает на много десятичных порядков.

Кривые ползучести и восстановления этих красок, представленные в виде зависимости деформации от времени (рис. 172), показывают такое же различие между ними, как и приведенные выше кривые течения (см. рис. 170). В процессе ползучести при заданной постоянной величине напряжения сдвига τ = 100 Па менее вязкий образец краски 505 деформируется в большей степени, чем образец 504. На первых участках обеих фаз измерения ползучести и восстановления была запрограммирована съемка показаний в 10 раз чаще, чем на более поздних фазах, что дало возможность оператору более детально проследить за изменением деформации в период ее наиболее быстрого изменения. Это показано на рис. 173.

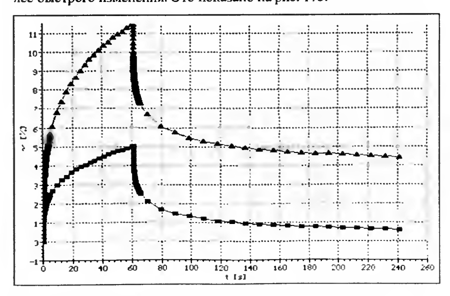


Рис. 172. Кривые ползучести и восстановления двух типографских красок:
1 – краска 504; *2* – краска 505

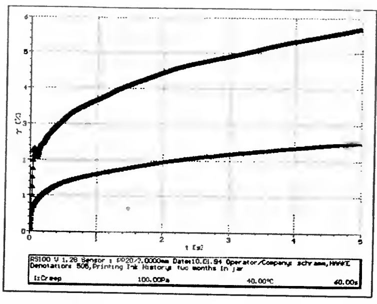


Рис. 173. Пределы текучести двух типографских красок, исследованные более подробно:
1 – краска *504*; *2* – краска *505*

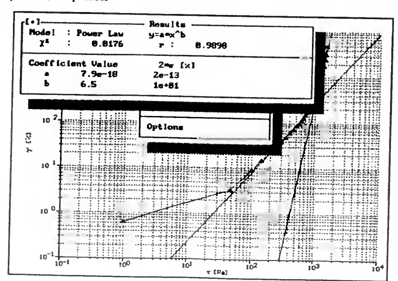


Рис.174. Определение предела текучести по зависимости напряжения от деформации (пересечение двух касательных)

Во время фазы восстановления, которая длится 3 мин, деформация краски 505 снижается примерно на 60%, а краски 504 – почти на 90%. Это свидетельствует о том, что краска 504 более упруга, чем краска 505.

На рис. 173 представлен начальный участок полной кривой ползучести (см. рис. 172) продолжительностью 5 с, чтобы более четко выявить значения предела текучести этих двух красок. Оказывается, что этот показатель гораздо ниже, чем можно было бы подумать, глядя на рис. 172.

Другой метод определения предела текучести состоит в следующем. В достаточно широком интервале напряжений сдвига строят зависимость деформации от напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах (рис. 174). До тех пор, пока значение напряжения сдвига остается ниже предела текучести, краска, находящаяся в зазоре между параллельными плоскостями, остается твердой и подвергается только упругой деформации. Полученная кривая деформации направлена вверх под малым углом, который характеризует величину модуля Юнга твердообразной краски. Когда предел текучести пройден, кривая деформации совершенно четко изменяет свой наклон. Регрессионный расчет позволяет определить аналитические уравнения, соответствующие этим участкам кривой, и точку их пересечения, абсцисса которой соответствует значению предела текучести.

Для того чтобы в фазе восстановления деформированной краски процессы восстановления – запаздывания упругого отклика достигли полного равновесия, трех минут, конечно, недостаточно. С помощью аппроксимации кривой восстановления соответствующим регрессионным уравнением можно рассчитать спектр времен запаздывания этой краски с тремя значениями времен запаздывания:

$$\lambda_1 = c = 14{,}42 \text{ с}; \lambda_2 = e = 86{,}51 \text{ с}; \lambda_3 = d = 1036 \text{ с}.$$

Это регрессионное уравнение можно использовать для экстраполяции экспериментальной кривой восстановления за пределы трех минут, чтобы определить уровень деформации при “бесконечном” времени восстановления. Величина “*a*”, полученная в результате такой экстраполяции, показывает, что часть начальной деформации сохраняется. Она обозначает вязкую составляющую вязкоупругой реакции образца краски. В конце фазы восстановления в течение трех минут деформация снизилась до 10% от первоначального уровня. В этот момент образец можно рассматривать как на 90% упругий и на 10% вязкий (рис. 175).

! Для более четкого отражения быстрого изменения деформации на ранних стадиях ползучести и восстановления программа запоминает в 10 раз больше данных, чем на последующих стадиях (темные участки кривых на рис. 175).

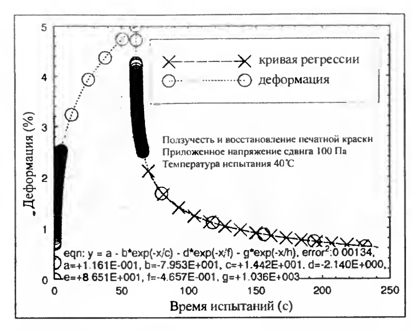


Рис. 175. Экстраполяция кривой восстановления по уравнению регрессии

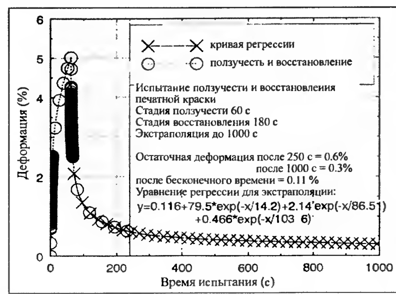


Рис. 176. Экстраполяция кривой восстановления по уравнению регрессии

На рис. 176 продемонстрировано влияние экстраполяции фазы восстановления на отношение упругой реакции к вязкой в процессе длительного запаздывания. После 1000 с остаточная деформация равна 0,2%, что составляет 4% от первоначальной деформации ползучести. При бесконечном времени запаздывания ($x = t = \infty$) все экспоненциальные члены регрессионного уравнения равны нулю, и тогда оно принимает вид $y = a = 0{,}116$, что характеризует остаточную деформацию или вязкую компоненту вязкоупругого отклика данной краски в рамках выбранных условий измерения. При бесконечном времени запаздывания отношение упругой реакции к вязкой составляет 98:2. Это необходимо учитывать, когда вязкоупругое поведение определяют только результатами измерений вязкости или кратковременными испытаниями, при которых упругая компонента проявляется не полностью.

На рис. 177 представлены результаты динамических испытаний гипографской краски, а именно. зависимости модуля потерь G' (упругая реакция), модуля накоплений G'' (вязкая реакция), деформации γ и угла сдвига фаз δ от частоты ω. Отношение упругой реакции к вязкой изменяется с частотой. Величина амплитуды напряжения $\tau = 10$ Па была выбрана в предварительном испытании с таким расчетом, чтобы гарантировать проведение динамических измерений в области линейной вязкоупругости.

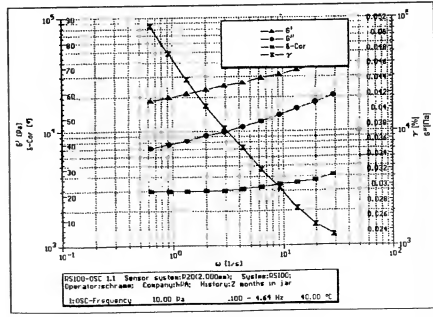


Рис. 177. Динамическое испытание типографской краски 505

Научное издание

Шрамм Гебхард

ОСНОВЫ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕОЛОГИИ И РЕОМЕТРИИ

Заведующая редакцией *О. А. Черткова*
Редактор *Л. И. Галицкая*
Корректор *М. В. Черниховская*

Оригинал-макет подготовлен в «Издательстве «Химия»

Подписано в печать 11.03.02. Формат 60×90 1/16.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Бумага офсетная.
Печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 21,73. Изд. № 087.
Тираж 3000 экз. Заказ № 0315680.

ООО «Издательство «КолосС», 101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 17, стр. 1.
Почтовый адрес: 129090, Москва, Астраханский пер., д. 8, стр. 1
Тел. (095) 280-99-86, тел./факс (095) 280-14-63, e-mail: master@koloss.ru,
сайт: www.koloss.ru

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ОАО «Ярославский полиграфкомбинат»
150049, Ярославль, ул. Свободы, 97.

ЯПК

ISBN 5-9532-0234-2

9 785953 202343

$\dot{S}$-реомет-
k-реометр
сложная реометрия -

Ω - 102, угловая скорость
Ψ - коэффициент первой разности нормальных напряжений 104
расплав полиэтилена вязкость - 105
модуль накопления (упругости) $G'(\omega)$ - 106, 136, 137, 246,
лазерный пучок через расплав - 106-107
податливость - 111, 124
время запаздывания - 117 λ
кривые регрессии - 123
нулевая скорость сдвига - 123
равновесная реометрия при сверхнизких скоростях сдвига - 123
комплексный модуль G^* - 135, 136, 140, 249,
модуль потерь (вязкости) - 136, 137 (G''), 246
модуль упругости - 137 (G')
модуль вязкости - 137
комплексная вязкость 137, 246,
запасенная вязкость - 137 (мнимая вязкость) η''
динамическая вязкость - η' - 137
комплексная податливость - 137
время релаксации $\lambda = \frac{1}{(G' \cdot \omega)}$ 140
динамическая комплексная вязкость η^* - 140
доверительный интервал - 183
охлаждающий элемент Пельтье - 190
реометр Серле - 194-195
эффект Хупа - Хуп - 203
кажущаяся вязкость - 228